

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 5 月 13 日 (13.05.2004)

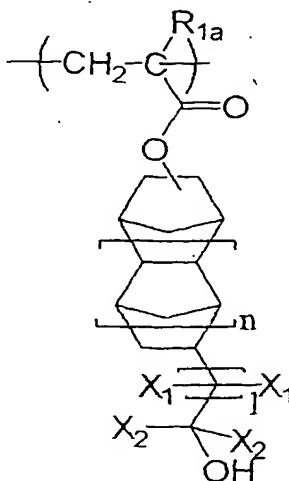
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/040376 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/039 (74) 代理人: 小島 清路 (KOJIMA, Seiji); 〒456-0031 愛知県名古屋市中区熱田区神宮三丁目7番26号 熱田大同生命ビル2階 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013560
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-315021
2002 年 10 月 29 日 (29.10.2002) JP
特願 2003-192477 2003 年 7 月 4 日 (04.07.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目6番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西村 幸生 (NISHIMURA, Yukio) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 石井 寛之 (ISHII, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 西村 功 (NISHIMURA, Isao) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 小林 英一 (KOBAYASHI, Eiichi) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書・説明書
- 補正されたクレーム・説明書の公開日: 2004 年 7 月 8 日
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 感放射線性樹脂組成物



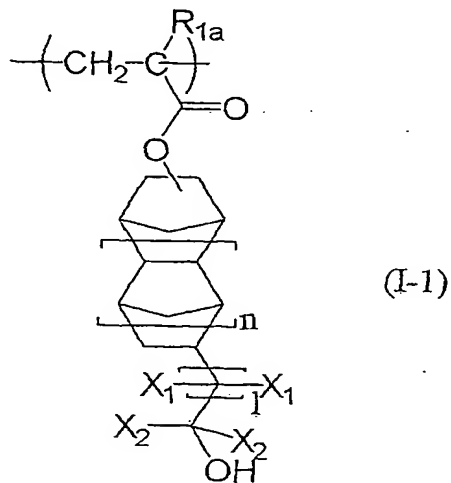
(I-1)

(57) Abstract: A radiation-sensitive resin composition which is useful as a chemically amplified resist in microfabrication with various radiations including far ultraviolet rays such as KrF excimer laser and ArF excimer laser. The composition comprises [A] a resin comprising repeating units represented by the general formula (I-1), [B] a radiation-sensitive acid generator (such as 1-(4-n-butoxynaphthyl)tetrahydrothiophenium nonafluoro-n-butanesulfonate), and, if necessary, [C] an acid diffusion controller (such as phenylbenzimidazole).

補正書の請求の範囲

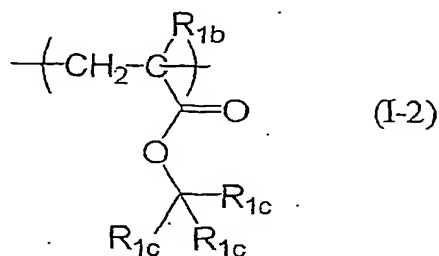
[2004年4月28日 (28.04.04) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲 1 は補正された；
他の請求の範囲は変更なし。]

1. (補正後) [A] 下記一般式 (I-1) で表される繰り返し単位 (1-1) を含有し、アルカリ難溶性あるいは不溶性であり、酸の作用によりアルカリ
5 易溶性となる樹脂と、[B] 感放射線性酸発生剤とを含有することを特徴とする
感放射線性樹脂組成物。



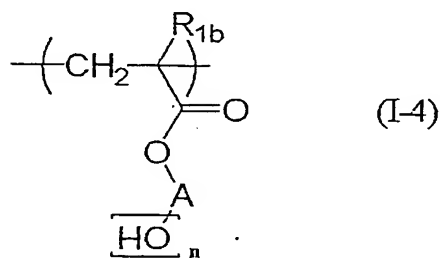
(式中、 R_{1a} は水素原子、メチル基、炭素数1～4のヒドロキシアルキル基、
又は炭素数1～4のパーフルオロアルキル基を示し、 X_1 は水素原子、フッ素原子、
10 炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～4のフッ素化アルキル基を示し、
 X_2 はフッ素原子又は炭素数1～4のフッ素化アルキル基を示し、 l は0～5の
整数、 n は0～2の整数を示す。)

2. 上記樹脂が、更に、下記一般式 (I-2) で表される繰り返し単位 (1-2) を含有する請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。



7. 上記樹脂を構成する全繰り返し単位の合計を100モル%とした場合に、上記繰り返し単位(1-1)の含有割合が5～25モル%である請求項6に記載の感放射線性樹脂組成物。

8. 上記樹脂が、更に、下記一般式(I-4)で表される繰り返し単位(1-4)を含有する請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。



(式中、 R_{1b} は水素原子又はメチル基を示し、Aは炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基あるいはアルキレン基、又は炭素数4～20の1価あるいは2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示し、nは0～2の整数を示す。)

9. 更に、〔C〕酸拡散制御剤を含有する請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 5 月 13 日 (13.05.2004)

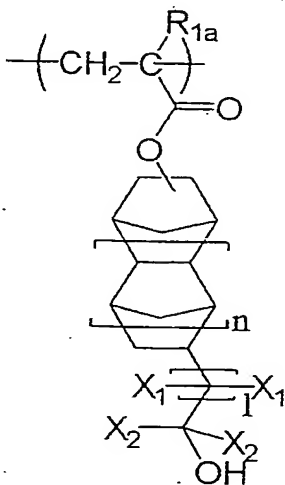
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/040376 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/039 区 築地五丁目 6 番 10 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013560
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-315021 2002 年 10 月 29 日 (29.10.2002) JP
特願 2003-192477 2003 年 7 月 4 日 (04.07.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西村 幸生 (NISHIMURA, Yukio) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 石井 寛之 (ISHII, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 西村 功 (NISHIMURA, Isao) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 小林 英一 (KOBAYASHI, Eiichi) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 感放射線性樹脂組成物



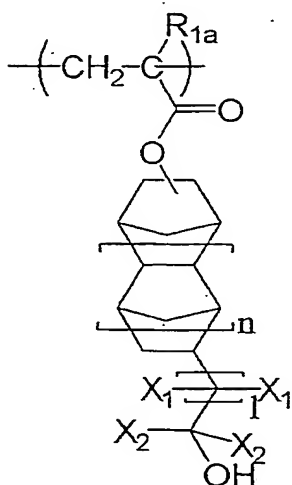
(I-1)

(57) Abstract: A radiation-sensitive resin composition which is useful as a chemically amplified resist in microfabrication with various radiations including far ultraviolet rays such as KrF excimer laser and ArF excimer laser. The composition comprises [A] a resin comprising repeating units represented by the general formula(I-1), [B] a radiation-sensitive acid generator (such as 1-(4-n-butoxynaphthyl)tetrahydrothiophenium nonafluoro-n-butanedisulfonate), and, if necessary, [C] an acid diffusion controller (such as phenylbenzimidazole).



(57) 要約:

本発明は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー等の遠紫外線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物を提供することを目的とする。本発明の感放射線性樹脂組成物は、〔A〕下記一般式（I-1）で表される繰り返し単位（1-1）を含有する樹脂と、〔B〕感放射線性酸発生剤（1-（4-*n*-ブトキシナフチル）テトラヒドロチオフェニウム ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート等）とを含有する。更に、〔C〕酸拡散制御剤（フェニルベンズイミダゾール等）を含有することができる。



(I-1)

明細書

感放射線性樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、感放射線性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、本発明は、K r F
エキシマレーザー、A r Fエキシマレーザー等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子
線、シンクロトロン放射線等のX線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有
10 用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成
物に関する。

背景技術

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度
を得るために、最近では0. 2 0 μ m以下のレベルでの微細加工が可能なりソグ
15 ラフィー技術が必要とされている。

しかし、従来のリソグラフィープロセスでは、一般に放射線としてi線等の近
紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベル
の微細加工が極めて困難であると言われている。

そこで、0. 2 0 μ m以下のレベルでの微細加工を可能とするために、より波
20 長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、
例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X
線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にK r Fエキシマレー
ザー（波長248 nm）あるいはA r Fエキシマレーザー（波長193 nm）が
注目されている。

25 このようなエキシマレーザーによる照射に適した感放射線性樹脂組成物として、
酸解離性官能基を有する成分と、放射線の照射（以下、「露光」という。）によ
り酸を発生する成分（以下、「酸発生剤」という。）とによる化学増幅効果を利用
した組成物（以下、「化学増幅型感放射線性組成物」という。）が数多く提案
されている。

上記化学増幅型感放射線性組成物としては、例えば、特開昭59-45439号公報に、カルボン酸のｔ-ブチルエステル基あるいはフェノールのｔ-ブチルカーボナート基を有する重合体と酸発生剤とを含有する組成物が開示されている。この組成物は、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在するｔ-ブチルエステル基あるいはｔ-ブチルカーボナート基が解離して、該重合体がカルボキシル基あるいはフェノール性水酸基からなる酸性基を有するようになり、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

ところで、従来の化学増幅型感放射線性組成物の多くは、フェノール系樹脂をベースにするものである。このような樹脂を含む場合、放射線として遠紫外線を使用すると、樹脂中の芳香族環に起因して遠紫外線が吸収されるため、露光された遠紫外線がレジスト被膜の下層部まで十分に到達できないという欠点がある。そのため、露光量がレジスト被膜の上層部では多く、下層部では少なくなり、現像後のレジストパターンは、上部が細く、下部にいくほど太い台形状になってしまい、十分な解像度が得られない等の問題があった。その上、現像後のレジストパターンが台形状となった場合、次の工程、即ちエッチングやイオンの打ち込み等を行う際に、所望の寸法精度が達成できず、問題となっていた。しかも、レジストパターン上部の形状が矩形でないと、ドライエッチングによるレジストの消失速度が大きくなってしまい、エッチング条件の制御が困難になる等の問題もあった。

一方、レジストパターンの形状は、レジスト被膜の放射線透過率を高めることにより改善することができる。例えば、ポリメチルメタクリレートに代表される(メタ)アクリレート系樹脂は、遠紫外線に対しても透明性が高く、放射線透過率の観点から非常に好ましい樹脂であり、例えば、特開平4-226461号公報には、メタクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が開示されている。しかしながら、この組成物は、微細加工性能の点では優れているものの、芳香族環をもたないため、ドライエッチング耐性が低いという欠点があり、この場合も高精度のエッチング加工を行うことが困難であり、放射線に対する透明性とドライエッチング耐性とを兼ね備えたものとは言えない。

また、化学増幅型感放射線性樹脂組成物からなるレジストについて、放射線に対する透明性を損なわず、ドライエッチング耐性を改善する方策の一つとして、組成物中の樹脂成分に、芳香族環に代えて脂肪族環を導入する方法が知られている。例えば、特開平7-234511号公報には、脂肪族環を有する（メタ）アクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が提案されている。

しかしながら、この組成物では、樹脂成分が有する酸解離性官能基として、従来の酸により比較的解離し易い基（例えば、テトラヒドロピラニル基等のアセタール系官能基）や酸により比較的解離し難い基（例えば、*t*-ブチルエステル基、*t*-ブチルカーボネート基等の*t*-ブチル系官能基）が用いられている。前者の酸解離性官能基を有する樹脂成分の場合、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状は良好であるが、組成物としての保存安定性に難点がある。また、後者の酸解離性官能基を有する樹脂成分では、逆に保存安定性は良好であるが、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状が損なわれるという欠点がある。更に、この組成物中の樹脂成分には脂肪族環が導入されているため、樹脂自体の疎水性が非常に高くなり、基板に対する接着性の面でも問題があった。

そこで、半導体素子における微細化の進行に対応しうる技術開発の観点から、遠紫外線に代表される短波長の放射線に適応可能な化学増幅型感放射線性組成物において、放射線に対する透明性が高く、しかもレジストとしての基本物性に優れた新たな樹脂成分の開発が進められている（例えば、特開2002-72484号公報参照）。しかし、これらの性能を十分に満たす樹脂成分は、未だ開発されていない。

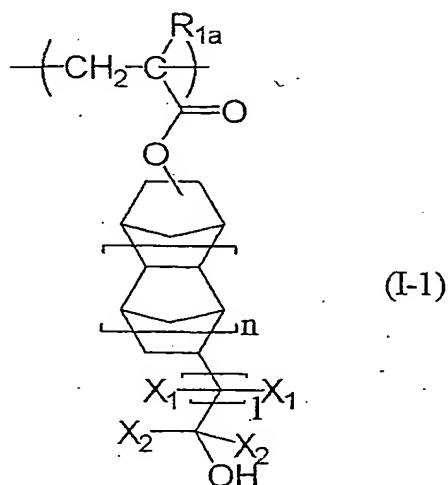
発明の開示

本発明は、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れ、特に、現像欠陥が少ない感放射線性樹脂組成物を提供することを目的とする。

本発明は以下のとおりである。

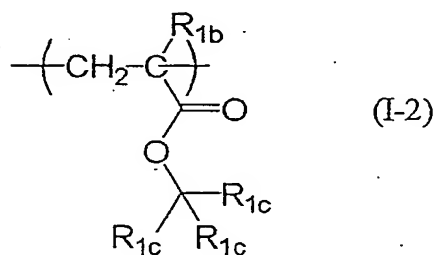
<1> [A] 下記一般式（I-1）で表される繰り返し単位（1-1）を含有し、アルカリ難溶性あるいは不溶性であり、酸の作用によりアルカリ易溶性とな

る樹脂と、〔B〕感放射線性酸発生剤とを含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。



(式中、 R_{1a} は水素原子、メチル基、炭素数1～4のヒドロキシアルキル基、又は炭素数1～4のパーフルオロアルキル基を示し、 X_1 及び X_2 は互いに独立に水素原子、フッ素原子、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～4のフッ素化アルキル基を示し、 1 は0～5の整数、 n は0～2の整数を示す。)

<2>上記樹脂が、更に、下記一般式(I-2)で表される繰り返し単位(1-2)を含有する上記<1>に記載の感放射線性樹脂組成物。



(式中、 R_{1b} は水素原子又はメチル基を示す。また、式中、各々の R_{1c} は互いに独立に炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、又は炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、且つ、以下の(1)又は(2)の条件を満たす。

(1) R_{1c} のうちの少なくとも1つは炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素

基である。

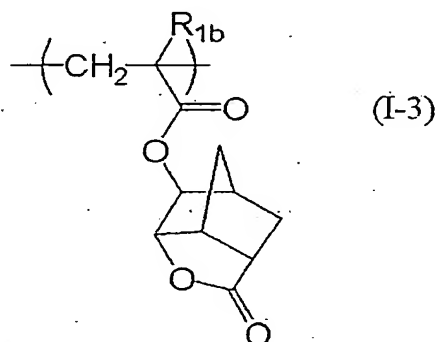
(2) いずれか2つの R_{1c} が互いに結合して、それぞれが結合している炭素原子も含めて炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、他の R_{1c} が炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、又は炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基である。

<3>上記一般式(I-2)中の $C(R_{1c})_3$ が1-アルキル-1-シクロアルキル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、(1-アルキル-1-アダマンチル)アルキル基、又は(1-アルキル-1-ノルボルニル)アルキル基である上記<2>記載の感放射線性樹脂組成物。

<4>上記樹脂がラクトン環を有さない上記<1>記載の感放射線性樹脂組成物。

<5>上記樹脂を構成する全繰返し単位の合計を100モル%とした場合に、上記繰返し単位(1-1)の含有割合が40～90モル%である上記<4>記載の感放射線性樹脂組成物。

<6>上記樹脂が、更に、下記一般式(I-3)で表される繰返し単位(1-3)を含有する上記<1>記載の感放射線性樹脂組成物。

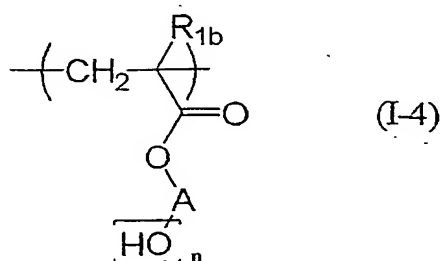


(式中、 R_{1b} は水素原子又はメチル基を示す。)

<7>上記樹脂を構成する全繰返し単位の合計を100モル%とした場合に、上記繰返し単位(1-1)の含有割合が5～25モル%である上記<6>記載の感放射線性樹脂組成物。

<8>上記樹脂が、更に、下記一般式(I-4)で表される繰返し単位(1

ー 4) を含有する上記< 1 >記載の感放射線性樹脂組成物。



(式中、 R_{1b} は水素原子又はメチル基を示し、Aは炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基あるいはアルキレン基、又は炭素数4～20の1価あるいは2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示し、nは0～2の整数を示す。)

< 9 >更に、〔C〕酸拡散制御剤を含有する上記< 1 >記載の感放射線性樹脂組成物。

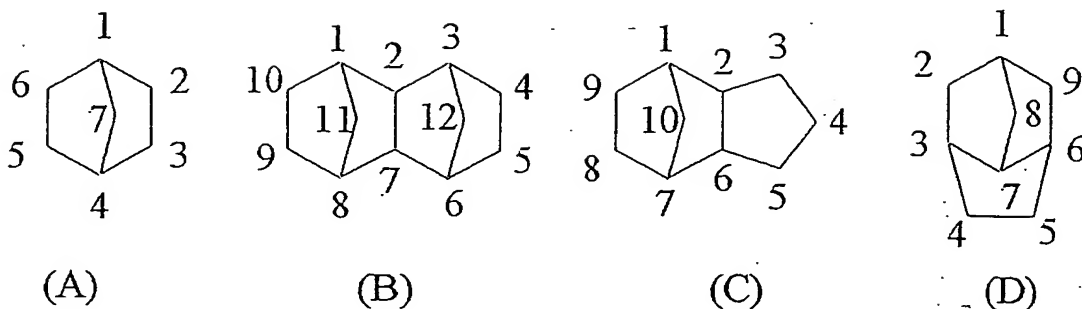
本発明の感放射線性樹脂組成物は、活性光線、例えばKrFエキシマレーザー(波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)等に代表される遠紫外線に感応する化学増幅型レジストとして有用である。また、本発明の感放射線性樹脂組成物は、放射線に対する透明性が高いため、解像度が高く、感度、パターン形状、エッチング耐性に優れている。更に、本発明の感放射線性樹脂組成物は、エッチング後のパターンのガタツキが少なく、特に現像液に対する溶解性が良好であり、現像欠陥が発生しにくい特徴を有し、基板に対する接着性及び裾形状も良好である。従って、本発明の感放射線性樹脂組成物は、今後いっそう微細化が求められる集積回路素子の製造に極めて好適である。

また、樹脂〔A〕が繰り返し単位(1-1)と特定の他の繰り返し単位とを含有する場合は、レジストパーンの解像性をより向上させることができる。

発明の実施の形態

以下、本発明を更に詳しく説明する。

ここで、以下の説明で用いる多環型の脂環式骨格の名称に関して命名根拠を下記に示す。



上記 (A) はビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、(B) はテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカン、(C) はトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、(D) はトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3, 7}] ノナンと命名される。

5 以下の説明では、上記 (A) ~ (D) の命名法に従うものとする。

(1) 樹脂 [A]

本発明の感放射線性樹脂組成物に含有される樹脂 [A] は、上記一般式 (I-1) で表される繰り返し単位 (以下、「繰り返し単位 (1-1)」という。) を含有する重合体である。

10

尚、本発明に関わる樹脂 [A] は、アルカリ不溶性あるいはアルカリ難溶性であって、酸の作用によりアルカリ易溶性となる樹脂である。ここで、上記「アルカリ不溶性あるいはアルカリ難溶性」とは、樹脂 [A] を含有する本発明の感放射線性樹脂組成物から形成されたレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像処理条件下で、当該レジスト被膜の代わりに、樹脂 [A] のみから形成された被膜を現像処理した場合に、当該被膜の初期膜厚の 50% 以上が現像処理後に残存する性質を意味する。

15

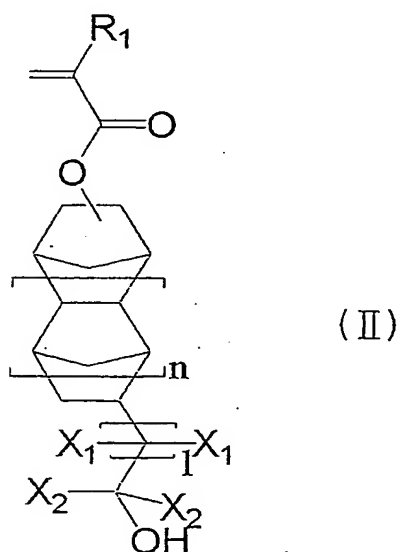
上記繰り返し単位 (1-1) を構成する置換基 R_{1a} は、水素原子、メチル基、炭素数 1~4 のヒドロキシアルキル基、及び炭素数 1~4 のパーフルオロアルキル基から選ばれる 1 種である。この例としては、水素原子、メチル基、エチル基、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基等が挙げられる。これらのうち、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基が好ましい。

20

上記繰返し単位 (1-1) を構成する X_1 及び X_2 は互いに独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1~4 のアルキル基、及び炭素数 1~4 のフッ素化アルキル基から選ばれる 1 種である。上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基等が挙げられる。また、フッ素化アルキル基としては、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1-フルオロエチル基、1, 2-ジフルオロエチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル基等が挙げられる。上記 X_1 としては、水素原子、フッ素原子、メチル基及びトリフルオロメチル基が好ましく、上記 X_2 としては、フッ素原子及びトリフルオロメチル基が好ましい。また、上記 X_1 及び上記 X_2 の好ましい組み合わせは、上記 X_1 が水素原子、上記 X_2 がトリフルオロメチル基である場合、上記 X_1 がフッ素原子、上記 X_2 がトリフルオロメチル基である場合等が挙げられる。

また、上記一般式 (I-1) における l は 0~5 の整数であり、好ましくは 0~3 である。また、 n は 0~2 の整数であり、好ましくは 0 又は 1 である。

上記置換基 R_{1a} 、 X_1 及び X_2 を有する繰返し単位 (1-1) を与える単量体としては、下記一般式 (II) で示される化合物が挙げられる。



(式中、 R_{1a} は水素原子、メチル基、炭素数1～4のヒドロキシアルキル基、又は炭素数1～4のパーフルオロアルキル基を示し、 X_1 及び X_2 は互いに独立に水素原子、フッ素原子、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～4のフッ素化アルキル基を示し、 l は0～5の整数、 n は0～2の整数を示す。)

5

上記一般式 (I I) で示される化合物としては、例えば以下に示す製造方法によって得ることができる。

10 <1> 5-(2, 2-ジトリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンを出発原料として、蟻酸を用いてマイケル付加反応することで、蟻酸-5-(2, 2-ジトリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2 (3)-イルエステルを得る。

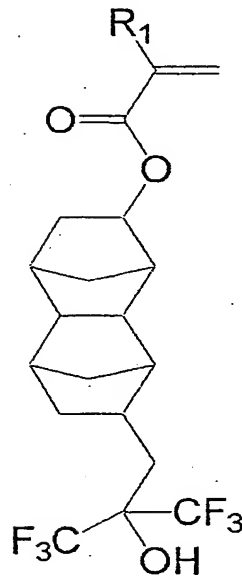
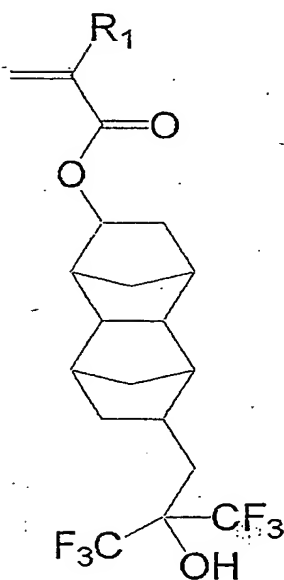
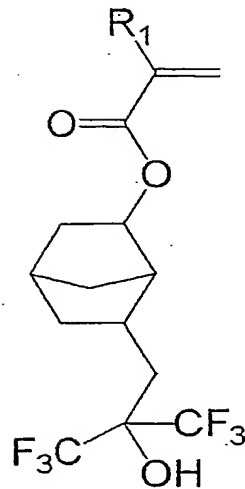
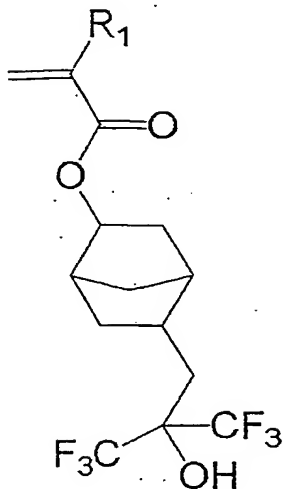
(ここで、「-2 (3)-」の記載は、結合位置が2位又は3位にあるという意味であり、異性体を示している。以下も同じである。)

15 <2> その後、1) で得られた化合物を炭酸ナトリウム等の塩基を用いて加水分解することにより、5-(2, 2-ジトリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2 (3)-オールを得る。

20 <3> 次に、<2> で得られた化合物を2等量の例えばn-ブチルリチウムと反応させることにより、2つのアルコールをキャップし、1等量の(メタ) アクリル酸の酸塩化物と塩基の存在下で脱塩化水素反応することにより、選択的に2位及び/又は3位のアルコールのみ(メタ) アクリル酸化され、繰り返し単位 (1-1) を与える化合物を得ることができる。

上記繰り返し単位 (1-1) を与える単量体のうち、特に好ましいものとしては、以下の化合物が挙げられる。

25

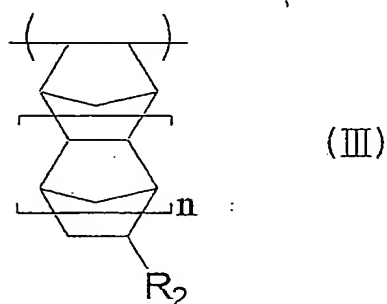


5 上記繰り返し単位（1-1）は、上記樹脂〔A〕中に1種のみが含まれるものであってもよいし、2種以上が含まれるものであってもよい。

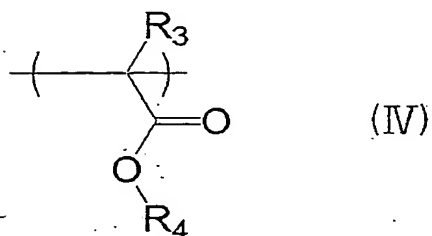
樹脂〔A〕は、上記繰り返し単位（1-1）のみからなるものであってもよいし、上記繰り返し単位（1-1）と、他の繰り返し単位とからなるものであってもよいが、他の繰り返し単位を有する共重合体であることが好ましい。後者の場合、他の繰り返し単位の種類等は特に限定されず、また、上記繰り返し単位（1-1）の含有量は、繰り返し単位の種類等にもよるが、全繰り返し単位に対して、

通常、5～90モル%、好ましくは10～80モル%、特に好ましくは10～60モル%、更に好ましくは10～50モル%である。上記繰り返し単位(1-1)の含有率が10モル%未満では、レジストの溶剤への溶解性、基板に対する密着性、レジストの現像性等が低下する傾向がある。一方、90モル%を超えると、レジストパターンの解像性が低下する傾向がある。

他の繰り返し単位としては、例えば、下記一般式(III)及び(IV)で表される繰り返し単位が挙げられる。

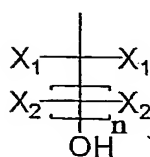


(式中、 R_2 は1価の有機基を示し、 n は0～2の整数を示す。)



(式中、 R_3 は水素原子、メチル基、炭素数1～4のヒドロキシアルキル基、又は炭素数1～4のパーフルオロアルキル基等を示し、 R_4 は1価の有機基を示す。)

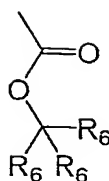
上記一般式(III)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(2)」という。)を構成する1価の有機基 R_2 としては特に限定されないが、例えば、下記の一般式(2-1)～(2-4)に示される有機基が挙げられる。



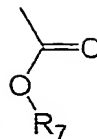
(2-1)



(2-2)



(2-3)



(2-4)

(有機基(2-1)中の X_1 及び X_2 は、互いに独立に水素原子、フッ素原子、炭素数1~4のアルキル基、又は炭素数1~4のフッ素化アルキル基を示し、 n は0~5の整数を示す。有機基(2-2)中の R_5 は、直鎖状、分岐状又は環状骨格を有する2価の有機基を示し、その場合、 X は水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ニトロ基、シアノ基又はアミノ基であるか、あるいは R_5 はなくてもよく、その場合、 X はカルボキシル基又はシアノ基を示す。有機基(2-3)中の R_6 は、互いに独立に炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基又はその誘導体、あるいは炭素数1~4のアルキル基又はその誘導体を示す。有機基(2-4)中の R_7 は炭素数1~6のアルキル基又はその誘導体、炭素数5~10のシクロアルキル基又はその誘導体、炭素数4~20の1価の多環型脂環式炭化水素基又はその誘導体、あるいは、ラクトン環を有する基を示す。)

上記繰返し単位(2)において、置換基 R_2 が上記有機基(2-1)である場合、 X_1 及び X_2 がアルキル基であるときのその例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基等が挙げられる。また、 X_1 及び X_2 がフッ素化アルキル基であるときのその例としては、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1-フルオロエチル基、1, 2-ジフルオロエチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル基等が挙げられる。上記 X_1 としては、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基が好ましく、上記 X_2 としては、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基が好ましい。従って、上記有機基(2-1)としては、1位で主鎖と結合するとすれば、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシメチル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-フルオロ-1-ヒドロキシメチル基、1, 1-フルオロ-1-ヒドロキシメチル基、1,

2-ジフルオロ-2-ヒドロキシメチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-ヒドロキシメチル基、2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル基、2, 2-ジトリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル基が好ましい。

上記繰り返し単位(2)において、置換基 R_2 が上記有機基(2-2)である場合、上記置換基 R_2 を構成する R_5 としては、これが存在する場合、メチレン基、及びエチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基、 n -ブチレン基、イソブチレン基等のアルキレン基；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカンに由来する2価の有機基；アダマントランに由来する2価の有機基；ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタンに由来する2価の有機基；テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.]ドデカンに由来する2価の有機基等が挙げられる。これらのうち、メチレン基、エチレン基、アダマントランに由来する2価の有機基、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタンに由来する2価の有機基が好ましい。

上記の場合の有機基(2-2)を構成する X としては、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基が挙げられる。これらのうち、水素原子、ヒドロキシ基、ニトロ基が好ましい。

また、上記有機基(2-2)における R_5 がない場合、上記 X がそのまま置換基 R_2 となり、その例としては、カルボキシ基、シアノ基が挙げられる。

従って、上記有機基(2-2)としては、酸素原子に結合する残基として表記すると、水素原子、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシアダマントラン-1-イル基、5(6)-ヒドロキシビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-イル基、9(10)-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.]ドデカ-4-イル基、カルボキシ基、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、3-カルボキシアダマントラン-1-イル基、5(6)-カルボキシビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-イル基、9(10)-カルボキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.]ドデカ-4-イル基、シアノ基、シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、3-シアノアダマントラン-1-イル基、5(6)-シアノビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-イル基、9

(10) -シアノテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-イル基等が挙げられる。

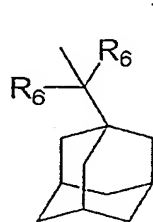
上記繰返し単位(2)において、置換基R₂が上記有機基(2-3)である場合、更に置換基R₆が脂環式炭化水素基であるときのその例としては、シクロ
5 ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオ
クチル基等が挙げられる。また、その誘導体としては、結合している水素原子を
ヒドロキシル基；カルボキシル基；オキシ基（即ち、=O基）；ヒドロキシメチ
ル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロ
ピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキ
10 シブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1～
4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-
プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキ
シ基、t-ブトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシ基；シアノ基；シアノメ
チル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の
15 炭素数2～5のシアノアルキル基等の1種以上に置換した基等が挙げられる。こ
れらの置換基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、
シアノ基、シアノメチル基が好ましい。

また、置換基R₆がアルキル基であるときのその例としては、メチル基、エチ
ル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、1-メチルプロピル基、
20 2-メチルプロピル基、t-ブチル基等が挙げられる。これらの置換基のうち、
メチル基、エチル基が好ましい。また、その誘導体としては、結合している水素
原子をヒドロキシル基；カルボキシル基；オキシ基（即ち、=O基）；ヒドロキ
シメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキ
シプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒ
25 ドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素
数1～4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、
i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロ
ポキシ基、t-ブトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシ基；シアノ基；シア
ノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基

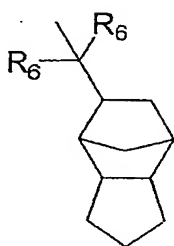
等の炭素数 2～5 のシアノアルキル基等の 1 種以上に置換した基等が挙げられる。これらの置換基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基が好ましい。

5 尚、上記有機基 (2-3) における各置換基 R_6 は、3 つすべてが同じものであってもよいし、3 つのうちの 2 つが同じであってもよいし、3 つすべて異なるものであってもよい。

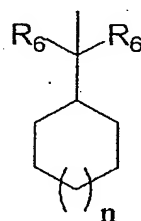
3 つのうちの 2 つが同じであって、残り 1 つの置換基 R_6 が、脂環式炭化水素基である場合の有機基 (2-3) としては、以下に示す基が挙げられる。



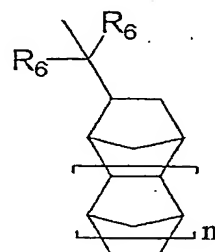
(6-1)



(6-2)



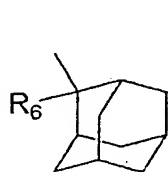
(6-3)



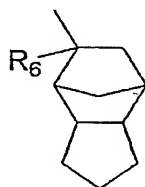
(6-4)

10 (上記置換基 (6-3) 及び (6-4) において、 n は 0～2 の整数を示す。)

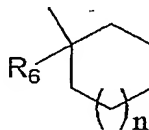
また、上記有機基 (2-3) は、2 つの置換基 R_6 が互いに結合して、両者を併せて炭素数 4～20 の 2 価の脂環式炭化水素基又はその誘導体となったものであってもよい。その例としては、以下に示す基が挙げられる。



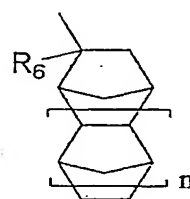
(6-5)



(6-6)



(6-7)



(6-8)

15 (上記置換基 (6-7) 及び (6-8) において、 n は 0～2 の整数を示す。)

上記構造を有する基としては、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカン等からなる基等が挙げられる。

20 従って、上記有機基 (2-3) としては、エステル基の酸素原子に結合する残

基として $-C(R_6)_3$ の形で表記すると、

t-ブチル基、3-メチル-3-ブチル基、2-メチル-2-ブチル基、2-エチル-2-ブチル基、3-エチル-3-ブチル基、3-メチル-3-ペンチル基等のトリアルキルメチル基；

- 5 2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-シアノアダマンタン-2-イル基、2-エチルアダマンタン-2-イル基、2-エチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-エチル-3-シアノアダマンタン-2-イル基、8-メチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル基、8-メチル-4-ヒドロキシトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル基、8-メチル-4-シアノトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル基、8-エチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル基、8-エチル-4-ヒドロキシトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル基、8-エチル-4-シアノトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、2-メチルシクロペンチル基、2-エチルシクロペンチル基、2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル基、2-メチル-5 (6) -ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル基、2-メチル-5-シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル基、2-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル基、2-エチル-5 (6) -ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル基、2-エチル-5 (6) -シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル基、4-メチル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-イル基、4-メチル-9 (10) -ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-イル基、4-メチル-9 (10) -シアノテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-イル基、4-エチル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-イル基、4-エチル-9 (10) -ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-イル基、4-エチル-9 (10) -シアノテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-イル基等のア

ルキルシクロアルキル基；

1-シクロペンチル-1-メチルエチル基、1-シクロヘキシル-1-メチルエチル基、1-シクロヘプチル-1-メチルエチル基、1-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1-メチルエチル基、1-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカ-8-イル-1-メチルエチル基、1-テトラシクロ [7. 5. 2. 1. 0^{2, 7}] ドデカ-4-イル-1-メチルエチル基、1-アダマンタン-1-イル-1-メチルエチル基、1-(2(3)-ヒドロキシシクロペンチル)-1-メチルエチル基、1-(3(4)-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル基、1-(3(4)-ヒドロキシシクロヘプチル)-1-メチルエチル基、1-(5(6)-ヒドロキシビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル)-1-メチルエチル基、1-(4-ヒドロキシトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカ-8-イル)-1-メチルエチル基、1-(9(10)-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-イル)-1-メチルエチル基、1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)-1-メチルエチル基、1-(2(3)-シアノシクロペンチル)-1-メチルエチル基、1-(3(4)-シアノシクロヘキシル)-1-メチルエチル基、1-(3(4)-シアノシクロヘプチル)-1-メチルエチル基、1-(5(6)-シアノビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル)-1-メチルエチル基、1-(4-シアノトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカ-8-イル)-1-メチルエチル基、1-(9(10)-シアノテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-イル)-1-メチルエチル基、1-(3-シアノアダマンタン-1-イル)-1-メチルエチル基等のジアルキルシクロアルキルメチル基；

1, 1-ジシクロペンチルエチル基、1, 1-ジシクロヘキシルエチル基、1, 1-ジシクロヘプチルエチル基、1, 1-ジビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イルエチル基、1, 1-ジトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカ-8-イルエチル基、1, 1-ジ(テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-イル)エチル基、1, 1-ジアダマンタン-1-イルエチル基、1, 1-ジ(2(3)-ヒドロキシシクロペンチル)エチル基、1, 1-ジ(3(4)-ヒドロキシシクロヘキシル)エチル基、1, 1-ジ(3(4)-ヒドロキシシク

ロヘプチル) エチル基、1, 1-ジ (5 (6) -ヒドロキシビシクロ [2. 2.
 1] ヘプト-2-イル) エチル基、1, 1-ジ (4-ヒドロキシトリシクロ [5.
 2. 1. 0^{2, 6}] デカ-8-イル) エチル基、1, 1-ジ (9 (10) -ヒドロ
 キシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-イル) エチル
 5 基、1, 1-ジ (3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル) エチル基、1, 1-
 ジ (2 (3) -シアノシクロペンチル) エチル基、1, 1-ジ (3 (4) -シア
 ノシクロヘキシル) エチル基、1, 1-ジ (3 (4) -シアノシクロヘプチル)
 エチル基、1, 1-ジ (5 (6) -シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-
 イル) エチル基、1, 1-ジ (4-シアノトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デ
 10 カ-8-イル) エチル基、1, 1-ジ (9 (10) -シアノテトラシクロ [6.
 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-イル) エチル基、1, 1-ジ (3-シ
 アノアダマンタン-1-イル) エチル基等のアルキルジシクロアルキルメチル
 基;

等が挙げられる。

15 上記例示した有機基のうち、t-ブチル基、2-メチル-2-プロピル基、2-
 メチル-2-ブチル基、2-エチル-2-ブチル基、3-エチル-3-ブチル
 基、2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-ヒドロキシアダマ
 ンタン-2-イル基、2-エチルアダマンタン-2-イル基、8-メチルトリシ
 クロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル基、8-エチルトリシクロ [5.
 20 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチ
 ルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル
 基、2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル基、2-エチルビシク
 ロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル基、4-メチル-テトラシクロ [6. 2.
 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-イル基、4-エチル-テトラシクロ [6.
 25 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-イル基、1-シクロヘキシル-1-メ
 チルエチル基、1-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1-メチルエチ
 ル基、1-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカ-8-イル-1-メチルエチ
 ル基、1-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-イル-
 1-メチルエチル基、1-アダマンタン-1-イル-1-メチルエチル基、1-

(2 (3) -ヒドロキシシクロペンチル) -1-メチルエチル基、1- (3 (4) -ヒドロキシシクロヘキシル) -1-メチルエチル基、1- (3 (4) -ヒドロキシシクロヘプチル) -1-メチルエチル基、1- (3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル) -1-メチルエチル基、1, 1-ジシクロヘキシルエチル基、1, 1-ジビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イルエチル基、1, 1-ジトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカ-8-イルエチル基、1, 1-ジ (テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-イル) エチル基、1, 1-ジアダマンタン-1-イルエチル基が好ましい。

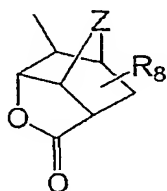
上記繰返し単位 (2) において、置換基 R₂ が上記有機基 (2-4) である場合、上記置換基 R₂ を構成する置換基 R₇ がアルキル基であるときのその例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等が挙げられる。これらの置換基のうち、メチル基、エチル基が好ましい。また、その誘導体としては、結合している水素原子をヒドロキシル基；カルボキシル基；オキシ基 (即ち、=O 基)；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数 1~4 のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等の炭素数 1~4 のアルコキシル基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数 2~5 のシアノアルキル基等の 1 種以上に置換した基等が挙げられる。

上記置換基 R₂ を構成する置換基 R₇ がシクロアルキル基であるときのその例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。これらの置換基のうち、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基及びシクロオクチル基が好ましい。また、その誘導体としては、結合している水素原子をヒドロキシル基；カルボキシル基；オキシ基 (即ち、=O 基)；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒド

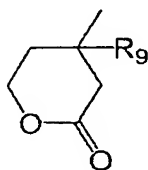
ロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1~4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等の炭素数1~4のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2~5のシアノアルキル基等の1種以上に置換した基等が挙げられる。

また、置換基 R_2 を構成する置換基 R_7 が多環型脂環式炭化水素基であるときのその例としては、アダマンタン、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、7, 7-ジメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.]ドデカン等の多環型脂環式炭化水素に由来する基が挙げられる。これらの置換基のうち、アダマンタン、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、7, 7-ジメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカンに由来する基が好ましい。また、その誘導体としては、結合している水素原子を上記例示した官能基等の1種以上に置換した基等が挙げられる。

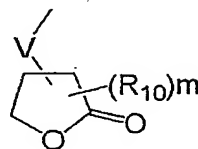
更に、上記置換基 R_2 を構成する置換基 R_7 は、以下に示すラクトン環を有する基であってもよい。



(7-1)



(7-2)



(7-3)

(上記置換基(7-1)において、置換基 R_8 は、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、又は炭素数1~5のアルコキシ基を示し、Zは、メチレン基、ジメチルメチレン基、酸素原子、又は硫黄原子を示す。上記置換基(7-2)において、置換基 R_9 は、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、又は炭素数1~5のアルコキシ基を示す。nは0~2の整数を示す。上記置換基(7-3)におい

て、置換基 R_{10} は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルコキシル基を示し、 V はメチレン基を示す。また、 m は0～4の整数を示す。)

- 5 上記置換基(7-1)を構成する置換基 R_8 、上記置換基(7-2)を構成する置換基 R_9 及び置換基(7-3)を構成する置換基 R_{10} に用いられるアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基等が挙げられる。また、上記置換基(7-1)を構成する置換基 R_8 、上記置換基(7-2)を構成する置換基 R_9 及び置換基(7-3)を構成する置換基 R_{10} に用いられるアルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、1-メチルプロポキシ基、2-メチルプロポキシ基、 t -ブトキシ基、 n -ペンチルオキシ基等が挙げられる。

- 15 尚、上記置換基(7-1)を構成する Z は存在しない場合であってもよい。また、上記置換基(7-3)を構成する V は存在しない場合であってもよい。

従って、上記有機基(2-4)の好ましい例としては、エステル基の酸素原子に結合する残基として表記すると、

- 20 メチル基、エチル基、 n -プロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンタン-1-イル基、ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-イル基、7,7-ジメチルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプター-1-イル基、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカー-8-イル基、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.]ドデカー-4-イル基等のアルキル基；

- 25 5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4. 2. 1. 0^{3, 7}]ノナ-2-イル基、9-メトキシカルボニル-5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4. 2. 1. 0^{3, 7}]ノナ-2-イル基、7-オキソ-6-オキサービスシクロ[3. 2. 1]オクター-4-イル基、2-メトキシカルボニル-7-オキソ-6-オキサービスシクロ[3. 2. 1]オクター-4-イル基、2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル基、4-メチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル基、4-エ

チル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル基、4-プロピル-2-オキソ
テトラヒドロピラン-4-イル基、5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、
2, 2-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、4, 4-ジメ
チル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、2-オキソテトラヒドロフ
5 ラン-3-イル基、4, 4-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イ
ル基、5, 5-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、2-オ
キソテトラヒドロフラン-3-イル基、5-オキソテトラヒドロフラン-2-イ
ルメチル基、3, 3-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチ
ル基、4, 4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチル基等
10 のラクトン環を有する基等が挙げられる。

ここに、繰り返し単位 (2) を与える単量体の例を以下に挙げる。

5-ヒドロキシメチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(2-
ヒドロキシエチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(3-ヒド
ロキシプロピル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(1-フロ
15 ロー-1-ヒドロキシメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-
(1, 1-フルオロー-1-ヒドロキシメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-
2-エン、5-(1, 2-ジフルオロー-2-ヒドロキシメチル) ビシクロ [2.
2. 1] ヘプト-2-エン、5-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロー-2-ヒド
ロキシメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(2-トリフル
20 オロメチル-2-ヒドロキシエチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-(2, 2-ジトリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル) ビシクロ [2.
2. 1] ヘプト-2-エン、

ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチルビスクロ [2. 2.
1] ヘプト-2-エン、5-エチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-ブチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヘキシルビスクロ
25 [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-オクチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト
-2-エン、5-ヒドロキシビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、ビスク
ロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (3-ヒドロキシアダマン
タン-1-イル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カ

ルボン酸 (5 (6) -ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (9 (10) -ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデカ-4-イル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸、
 5 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-酢酸、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-エタンカルボン酸、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-プロピオン酸、5-シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シアノメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(2-シアノエチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(3-シアノプロ
 10 ピル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 t-ブチルエステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (2-メチル-2-プロピル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (2-メチル-2-ブチル基、2-エチル-2-ブチル) エステル、ビシ
 15 クロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (3-エチル-3-ブチル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (2-メチルアダマンタン-2-イル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (2-エチルアダマンタン-2-イル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (8-メチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カル
 20 ボン酸 (8-エチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (1-メチルシクロペンチル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (1-エチルシクロペンチル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (1-メチルシクロヘキシル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (1-エチルシクロヘキシル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (2
 25

-メチルビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エステル、ビスシクロ [2.
 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (2-エチルビスシクロ [2. 2.
 1] ヘプト-2-イル) エステル、ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-
 5-カルボン酸 (4-メチル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.]
 5 ドデカ-4-イル) エステル、ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-
 カルボン酸 (4-エチル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデ
 カ-4-イル) エステル、ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カル
 ボン酸 (1-シクロヘキシル-1-メチルエチル) エステル、ビスシクロ [2. 2.
 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (1-ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-
 10 2-イル-1-メチルエチル) エステル、ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-
 エン-5-カルボン酸 (1-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-イル
 -1-メチルエチル) エステル、ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5
 -カルボン酸 (1-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデカ-4
 -イル-1-メチルエチル) エステル、ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エ
 15 ン-5-カルボン酸 (1-アダマンタン-1-イル-1-メチルエチル) エステ
 ル、ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (1- (2
 (3) -ヒドロキシシクロペンチル) -1-メチルエチル) エステル、ビスシクロ
 [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (1- (3 (4) -ヒドロキシ
 シシクロヘキシル) -1-メチルエチル) エステル、ビスシクロ [2. 2. 1] ヘ
 20 プト-2-エン-5-カルボン酸 (1- (3 (4) -ヒドロキシシクロヘプチ
 ル) -1-メチルエチル) エステル、ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン
 -5-カルボン酸 (1- (3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル) -1-メチ
 ルエチル基、1, 1-ジシクロヘキシルエチル) エステル、ビスシクロ [2. 2.
 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (1, 1-ジビスシクロ [2. 2. 1] ヘ
 25 プト-2-イルエチル) エステル、ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-
 5-カルボン酸 (1, 1-ジトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-イル
 エチル) エステル、ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸
 (1, 1-ジ (テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデカ-4-イ
 ル) エチル) エステル、ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボ

ン酸 (1, 1-ジアダマンタン-1-イルエチル) エステル、

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸メチルエステル、
ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸エチルエステル、
ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸n-プロピルエステル、
5 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸シクロペンチルエス
テル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸シクロヘキシ
ルエステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (アダ
マンタン-1-イル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5
-カルボン酸 (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エステル、ビシクロ
10 [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (7, 7-ジメチルビシクロ
[2. 2. 1] ヘプター-1-イル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-
2-エン-5-カルボン酸 (トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-イ
ル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (テ
トラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデカ-4-イル) エステル；

15 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (5-オキソ-4
-オキサートリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナ-2-イル) エステル、ビシ
クロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (9-メトキシカルボニ
ル-5-オキソ-4-オキサートリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナ-2-イ
ル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (7
20 -オキソ-6-オキサービシクロ [3. 2. 1] オクタ-4-イル) エステル、
ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (2-メトキシカル
ボニル-7-オキソ-6-オキサービシクロ [3. 2. 1] オクタ-4-イル)
エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (2-オ
キシテトラヒドロピラン-4-イル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト
25 -2-エン-5-カルボン酸 (4-メチル-2-オキシテトラヒドロピラン-4
-イル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸
(4-エチル-2-オキシテトラヒドロピラン-4-イル) エステル、ビシクロ
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (4-プロピル-2-オキシ
テトラヒドロピラン-4-イル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2

ーエンー5ーカルボン酸 (5ーオキソテトラヒドロフランー3ーイル) エステル、
ビスクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエンー5ーカルボン酸 (2, 2ージメチル
ー5ーオキソテトラヒドロフランー3ーイル) エステル、ビスクロ [2. 2.
1] ヘプトー2ーエンー5ーカルボン酸 (4, 4ージメチルー5ーオキソテトラ
5 ヒドロフランー3ーイル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエン
ー5ーカルボン酸 (2ーオキソテトラヒドロフランー3ーイル) エステル、ビス
クロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエンー5ーカルボン酸 (4, 4ージメチルー2
ーオキソテトラヒドロフランー3ーイル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘ
10 プトー2ーエンー5ーカルボン酸 (5, 5ージメチルー2ーオキソテトラヒドロ
フランー3ーイル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエンー5ー
カルボン酸 (2ーオキソテトラヒドロフランー3ーイル) エステル、ビスクロ
[2. 2. 1] ヘプトー2ーエンー5ーカルボン酸 (5ーオキソテトラヒドロフ
ランー2ーイルメチル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエンー
5ーカルボン酸 (3, 3ージメチルー5ーオキソテトラヒドロフランー2ーイル
15 メチル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプトー2ーエンー5ーカルボン酸
(4, 4ージメチルー5ーオキソテトラヒドロフランー2ーイルメチル) エステ
ル、9ーヒドロキシメチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデ
カー4ーエン、9ー (2ーヒドロキシエチル) テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}.
0^{2, 7}.] ドデカー4ーエン、9ー (3ーヒドロキシプロピル) テトラシク
20 ロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカー4ーエン、9ー (1ーフルオロー
1ーヒドロキシメチル) テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ
ー4ーエン、9ー (1, 1ーフルオロー1ーヒドロキシメチル) テトラシクロ
[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカー4ーエン、9ー (1, 2ージフルオ
ロー2ーヒドロキシメチル) テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ド
25 デカー4ーエン、9ー (1, 1, 2, 2ーテトラフルオロー2ーヒドロキシメチ
ル) テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカー4ーエン、9ー
(2ートリフルオロメチルー2ーヒドロキシエチル) テトラシクロ [6. 2. 1.
1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカー4ーエン、9ー (2, 2ージトリフルオロメチルー
2ーヒドロキシエチル) テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ

ー4ーエン、

テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデカ-4-エン、9-メチル
 テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデカ-4-エン、9-エチル
 テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデカ-4-エン、9-ブチル
 テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデカ-4-エン、9-ヘキシル
 テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデカ-4-エン、9-オクチル
 テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデカ-4-エン、9-ヒドロキシ
 テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデカ-4-エン、
 テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボ
 ン酸 (3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル) エステル、テトラシクロ [6.
 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (5 (6) -ヒ
 ドロキシビシグロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エステル、テトラシクロ
 [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (9 (1
 0) -ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデカ-4-
 イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデカ-4-
 エン-9-カルボン酸、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデカ
 -4-エン-9-酢酸、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデカ
 -4-エン-9-エタンカルボン酸、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0<sup>2,
 7</sup>.] ドデカ-4-エン-9-プロピオン酸、9-シアノテトラシクロ [6. 2.
 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデカ-4-エン、9-シアノメチルテトラシクロ [6.
 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデカ-4-エン、9- (2-シアノエチル) テト
 ラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデカ-4-エン、9- (3-シア
 ノプロピル) テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデカ-4-
 エン、

テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデカ-4-エン-9-カル
 ボン酸 t-ブチルエステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ド
 デカ-4-エン-9-カルボン酸 (2-メチル-2-プロピル) エステル、テト
 ラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸
 (2-メチル-2-ブチル基、2-エチル-2-ブチル) エステル、テトラシク

- ロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (3-エチル-3-ブチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (2-メチルアダマンタン-2-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (2-エチルアダマンタン-2-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (8-メチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (8-エチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (1-メチルシクロペンチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (1-エチルシクロペンチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (1-メチルシクロヘキシル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (1-エチルシクロヘキシル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (2-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (4-メチル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (4-エチル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (1-シクロヘキシル-1-メチルエチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (1-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-

- イルー1-メチルエチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (1-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカ-8-イルー1-メチルエチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (1-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-イルー1-メチルエチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (1-アダマンタン-1-イルー1-メチルエチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (1-(2(3)-ヒドロキシシクロペンチル)-1-メチルエチル) エステル、
 10 テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (1-(3(4)-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (1-(3(4)-ヒドロキシシクロヘプチル)-1-メチルエチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)-1-メチルエチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (1, 1-ジシクロヘキシルエチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (1, 1-ジビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イルエチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (1, 1-ジトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカ-8-イルエチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (1, 1-ジ(テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-イル) エチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (1, 1-ジアダマンタン-1-イルエチル) エステル、
 25 テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸メチルエステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸エチルエステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-

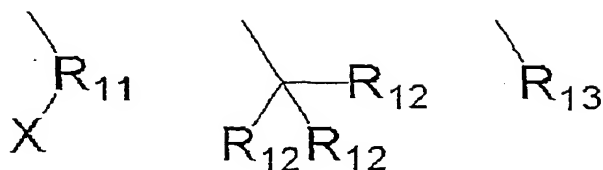
2-エン-5-カルボン酸n-プロピルエステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸シクロペンチルエステル、
 テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸シクロヘキシルエステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.]
 5 ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (アダマンタン-1-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸
 (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (7, 7-ジメチル
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタ-1-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (トリシクロ [5.
 10 2. 1. 0^{2, 6}] デカ-8-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.]
 ドデカ-4-イル) エステル ;

テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (5-オキソ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3, 7}] ノナ-2-
 15 -イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (9-メトキシカルボニル-5-オキソ-4-オキサ
 トリシクロ [4. 2. 1. 0^{3, 7}] ノナ-2-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (7-オ
 20 キソ-6-オキサービシクロ [3. 2. 1] オクタ-4-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸
 (2-メトキシカルボニル-7-オキソ-6-オキサービシクロ [3. 2. 1] オクタ-4-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.]
 ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (2-オキソテトラヒドロピラン-4-イ
 25 ル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (4-メチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル)
 エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (4-エチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル) エス
 テル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-エン-9-

カルボン酸（４－プロピル－２－オキソテトラヒドロピラン－４－イル）エステル、テトラシクロ〔６．２．１．１^{３, 6}．０^{2, 7}．〕ドデカ－４－エン－９－カルボン酸（５－オキソテトラヒドロフラン－３－イル）エステル、テトラシクロ〔６．２．１．１^{３, 6}．０^{2, 7}．〕ドデカ－４－エン－９－カルボン酸（２，２－ジメチル－５－オキソテトラヒドロフラン－３－イル）エステル、テトラシクロ〔６．２．１．１^{３, 6}．０^{2, 7}．〕ドデカ－４－エン－９－カルボン酸（４，４－ジメチル－５－オキソテトラヒドロフラン－３－イル）エステル、テトラシクロ〔６．２．１．１^{３, 6}．０^{2, 7}．〕ドデカ－４－エン－９－カルボン酸（２－オキソテトラヒドロフラン－３－イル）エステル、テトラシクロ〔６．２．１．１^{３, 6}．０^{2, 7}．〕ドデカ－４－エン－９－カルボン酸（４，４－ジメチル－２－オキソテトラヒドロフラン－３－イル）エステル、テトラシクロ〔６．２．１．１^{３, 6}．０^{2, 7}．〕ドデカ－４－エン－９－カルボン酸（５，５－ジメチル－２－オキソテトラヒドロフラン－３－イル）エステル、テトラシクロ〔６．２．１．１^{３, 6}．０^{2, 7}．〕ドデカ－４－エン－９－カルボン酸（２－オキソテトラヒドロフラン－３－イル）エステル、テトラシクロ〔６．２．１．１^{３, 6}．０^{2, 7}．〕ドデカ－４－エン－９－カルボン酸（５－オキソテトラヒドロフラン－２－イルメチル）エステル、テトラシクロ〔６．２．１．１^{３, 6}．０^{2, 7}．〕ドデカ－４－エン－９－カルボン酸（３，３－ジメチル－５－オキソテトラヒドロフラン－２－イルメチル）エステル、テトラシクロ〔６．２．１．１^{３, 6}．０^{2, 7}．〕ドデカ－４－エン－９－カルボン酸（４，４－ジメチル－５－オキソテトラヒドロフラン－２－イルメチル）エステル等。

上記一般式（IV）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（３）」という。）を構成する置換基 R_3 としては、上記繰返し単位（１）において置換基 R_1 として例示したものを挙げることができる。

また、上記繰返し単位（３）を構成する置換基 R_4 としては、例えば、以下に示す有機基が挙げられる。



(4-1)

(4-2)

(4-3)

(有機基(4-1)中の R_{11} は、直鎖状、分岐状又は環状骨格を有する2価の有機基を示し、その場合、Xは水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ニトロ基、シアノ基又はアミノ基であるか、あるいは R_{11} はなくてもよく、その場合、Xはカルボキシル基又はシアノ基を示す。有機基(4-2)中の R_{12} は、互いに独立に炭素数4~20の脂環式炭化水素基又はその誘導体、あるいは炭素数1~4のアルキル基又はその誘導体を示す。有機基(4-3)中の R_{13} は炭素数1~6のアルキル基又はその誘導体、炭素数5~10のシクロアルキル基又はその誘導体、炭素数4~20の多環型脂環式炭化水素基又はその誘導体、あるいは、ラクトン環を有する基を示す。)

上記有機基(4-1)中の置換基 R_{11} としては、上記有機基(2-2)において R_5 として例示したものを挙げる事ができる。この R_{11} としては、特に前記の一般式(I-4)で表される繰り返し単位(1-4)を形成することができるA、即ち、炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基あるいはアルキレン基(メチレン基、エチレン基、プロピレン基等)、又は炭素数4~20の1価あるいは2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であることが好ましい。

上記有機基(4-2)中の置換基 R_{12} としては、上記有機基(2-3)において、置換基 R_6 として例示したものを挙げる事ができる。この置換基 R_{12} としては、特に前記の一般式(I-2)で表される繰り返し単位(1-2)を形成することができる置換基、即ち、 R_{1c} であることが好ましい。前記の一般式(I-2)における各々の R_{1c} は互いに独立に炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、又は炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、且つ(1) R_{1c} のうちの少なくとも1つは炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基であるか、(2) いずれか2つの R_{1c} が互いに結合し

て、それぞれが結合している炭素原子も含めて炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素環もしくはその誘導体を形成し、他の R_{1c} が炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、又は炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基である。 R_{12} が前記の R_{1c} であり、且つそれらが上記(1)又は
5 (2)のような構成であることがより好ましい。また、上記一般式(I-2)中の $C(R_{1c})_3$ は1-アルキル-1-シクロアルキル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、(1-アルキル-1-アダマンチル)アルキル基、又は(1-アルキル-1-ノルボルニル)アルキル基であることが好ましい。

樹脂[A]が繰返し単位(1-1)と繰返し単位(1-2)とを含有する場合、それらの含有割合は特に限定されないが、樹脂[A]を構成する全繰返し単位の合計を100モル%とした場合に、繰返し単位(1-1)の含有割合は40～90モル%、好ましくは40～80モル%、より好ましくは60～80モル%である。この繰返し単位(1-1)の含有割合が40モル%未満では、
10 現像性が低下し、現像欠陥が発生し易くなる傾向がある。一方、90モル%を超えると、レジストとしての解像性能が低下する傾向がある。更に、このように繰返し単位(1-1)が多量に含有される場合は、樹脂[A]はラクトン骨格に由来する官能基を有さないことが好ましい。繰返し単位(1-1)が多量に含有される場合に樹脂[A]がラクトン骨格に由来する官能基を有すると、レジスト
15 溶剤への溶解性が低下するとともにパターンが膨潤し易くなる傾向がある。

また、上記有機基(4-3)中の置換基 R_{13} としては、上記有機基(2-4)において、置換基 R_7 として例示したものを挙げることができる。この置換基 R_{13} としては、特に前記の一般式(I-3)で表される繰返し単位(1-3)を形成することができるラクトン骨格に由来する官能基であることが好ましい。
20

樹脂[A]が繰返し単位(1-1)、繰返し単位(1-2)及び繰返し単位(1-3)を含有する場合、即ち、樹脂[A]がラクトン骨格に由来する官能基を含有するときは、それらの含有割合は特に限定されないものの、繰返し単位(1-1)の含有量はラクトン骨格に由来する官能基を含有しないときに比べて少量であることが好ましい。具体的には、樹脂[A]を構成する全繰返し
25

単位の合計を100モル%とした場合に、繰り返し単位(1-1)の含有割合は5~25モル%、好ましくは5~20モル%である。この繰り返し単位(1-1)の含有割合が5モル%未満では、レジストとしての解像性能が低下する傾向がある。一方、25モル%を超えると、パターンが膨潤し易く、崩れ易くなる傾向がある。

ここに、繰り返し単位(3)を与える単量体の例を以下に挙げる。

(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチルエステル、1-(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシメチルエステル、1-(メタ)アクリル酸-3-ヒドロキシプロピルエステル、1-(メタ)アクリル酸-1-フロオロ-1-ヒドロキシメチルエステル、1-(メタ)アクリル酸-1, 1-フルオロ-1-ヒドロキシメチルエステル、1-(メタ)アクリル酸-1, 2-ジフルオロ-2-ヒドロキシメチルエステル、1-(メタ)アクリル酸-1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-ヒドロキシメチルエステル、1-(メタ)アクリル酸-2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチルエステル、1-(メタ)アクリル酸-2, 2-ジトリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチルエステル、

(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸-3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸-5(6)-ヒドロキシビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-9(10)-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}.]ドデカ-4-イル、(メタ)アクリル酸カルボキシルメチルエステル、(メタ)アクリル酸-2-カルボキシルエチルエステル、(メタ)アクリル酸-3-カルボキシルプロピルエステル、(メタ)アクリル酸-3-カルボキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸-5(6)-カルボキシビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-9(10)-カルボキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}.]ドデカ-4-イルエステル、(メタ)アクリル酸シアノメチルエステル、1-(メタ)アクリル酸-2-シアノエチルエステル、1-(メタ)アクリル酸-3-シアノプロピルエステル、(メタ)アクリル酸-3-シアノアダマンタン-1-イル、(メタ)アクリル酸-5(6)-シアノビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-9(1

0) -シアノテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-イル
エステル、

(メタ) アクリル酸-1-ブチルエステル、(メタ) アクリル酸-2-メチル
-2-プロピルエステル、(メタ) アクリル酸-2-メチル-2-ブチルエステ
5 ル、(メタ) アクリル酸-2-エチル-2-ブチルエステル、(メタ) アクリル
酸-3-エチル-3-ブチルエステル、(メタ) アクリル酸-2-メチルアダマ
ンタン-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸-2-メチル-3-ヒドロキシ
アダマンタン-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸-2-エチルアダマンタ
ン-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸-8-メチルトリシクロ [5. 2.
10 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イルエステル、(メタ) アクリル酸-8-エチルトリ
シクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イルエステル、(メタ) アクリル酸
-1-メチルシクロペンチルエステル、(メタ) アクリル酸-1-エチルシクロ
ペンチルエステル、(メタ) アクリル酸-1-メチルシクロヘキシルエステル、
(メタ) アクリル酸-1-エチルシクロヘキシルエステル、(メタ) アクリル酸
15 -2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イルエステル、(メタ) アク
リル酸-2-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イルエステル、(メ
タ) アクリル酸-4-メチル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.]
ドデカ-4-イルエステル、(メタ) アクリル酸-4-エチル-テトラシクロ
[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-イルエステル、(メタ) アクリ
20 ル酸-1-シクロヘキシル-1-メチルエチルエステル、(メタ) アクリル酸-
1-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1-メチルエチルエステル、
(メタ) アクリル酸-1-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカ-8-イル-
1-メチルエチルエステル、(メタ) アクリル酸-1-テトラシクロ [6. 2.
1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカ-4-イル-1-メチルエチルエステル、(メ
25 タ) アクリル酸-1-アダマンタン-1-イル-1-メチルエチルエステル、
(メタ) アクリル酸-1-(2(3)-ヒドロキシシクロペンチル)-1-メチ
ルエチルエステル、(メタ) アクリル酸-1-(3(4)-ヒドロキシシクロヘ
キシル)-1-メチルエチルエステル、(メタ) アクリル酸-1-(3(4)-
ヒドロキシシクロヘプチル)-1-メチルエチルエステル、(メタ) アクリル酸

-1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)-1-メチルエチルエステル、
 (メタ)アクリル酸-1, 1-ジシクロヘキシルエチルエステル、1, 1-ジビ
 シクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-イルエチルエステル、(メタ)アクリル酸-
 1, 1-ジトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカ-8-イルエチルエステル、
 5 (メタ)アクリル酸-1, 1-ジ(テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]
 ドデカ-4-イル)エチルエステル、(メタ)アクリル酸-1, 1-ジア
 ダマンタン-1-イルエチルエステル、

(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、
 (メタ)アクリル酸n-プロピルエステル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル
 10 エステル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸ア
 ダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸ビスシクロ[2. 2. 1]ヘ
 プト-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-7, 7-ジメチルビスシクロ[2.
 2. 1]ヘプタ-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸トリシクロ[5. 2.
 1. 0^{2, 6}]デカ-8-イルエステル、(メタ)アクリル酸テトラシクロ[6.
 15 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ-4-イルエステル；

(メタ)アクリル酸-5-オキソ-4-オキサ-トリシクロ[4. 2. 1. 0^{3, 7}]
 ノナ-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸-9-メトキシカルボニル
 -5-オキソ-4-オキサ-トリシクロ[4. 2. 1. 0^{3, 7}]ノナ-2-イル
 エステル、(メタ)アクリル酸-7-オキソ-6-オキサ-ビスシクロ[3. 2.
 20 1]オクタ-4-イルエステル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシカルボニル
 -7-オキソ-6-オキサ-ビスシクロ[3. 2. 1]オクタ-4-イルエステル、
 (メタ)アクリル酸-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イルエステル、(メ
 タ)アクリル酸-4-メチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イルエステ
 ル、(メタ)アクリル酸-4-エチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イ
 ルエステル、(メタ)アクリル酸-4-プロピル-2-オキソテトラヒドロピラ
 25 ン-4-イルエステル、(メタ)アクリル酸-5-オキソテトラヒドロフラン-
 3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-2, 2-ジメチル-5-オキソテトラ
 ヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-4, 4-ジメチル-5
 -オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-2-オ

キソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-4, 4-ジメチル-2-オキシテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-5, 5-ジメチル-2-オキシテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-2-オキシテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-5-オキシテトラヒドロフラン-2-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸-3, 3-ジメチル-5-オキシテトラヒドロフラン-2-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸-4, 4-ジメチル-5-オキシテトラヒドロフラン-2-イルメチルエステル等。

上記繰り返し単位(2)及び(3)として例示した繰り返し単位は、上記樹脂[A]中に1種のみが含まれるものであってもよいし、2種以上が含まれるものであってもよい。

また、上記繰り返し単位(2)及び/又は(3)の含有量の合計は、繰り返し単位(2)及び/又は(3)の種類等にもよるが、全繰り返し単位に対して、通常、80モル%以下、好ましくは70モル%以下、更に好ましくは60モル%以下である。この場合、上記繰り返し単位(2)及び/又は(3)の含有量の合計が80モル%を超えると、レジストの密着性や現像性が低下するとともに現像欠陥を低減する効果が低下する傾向がある。また、樹脂[A]がラクトン骨格に由来する官能基を有する場合は、上記繰り返し単位(2)及び/又は(3)の含有量の合計は却って多いほうが好ましく、70モル%以上、特に80モル%以上、更にはそれ以上に多量であってもよい。

上記樹脂[A]を構成する単量体単位としては、更に、以下の単量体から形成される単量体単位等が挙げられる。

例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；

(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物；

(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、

イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；

N-ビニルーε-カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、
ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物；

クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコ
ン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和カルボン酸（無
水物）類；

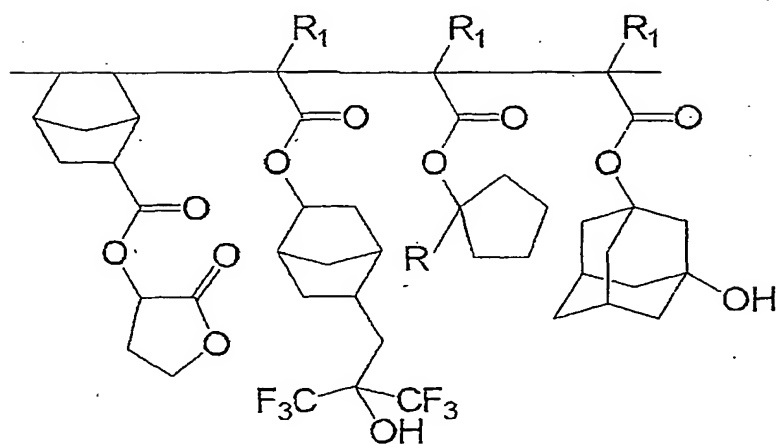
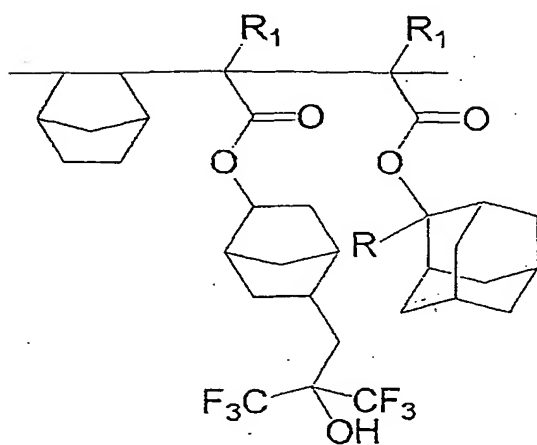
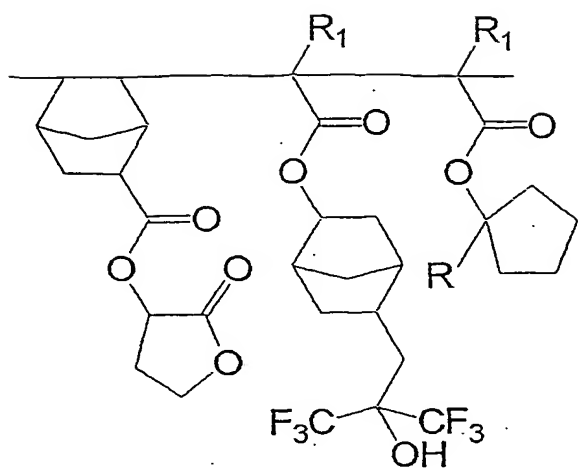
等の単官能性単量体や、

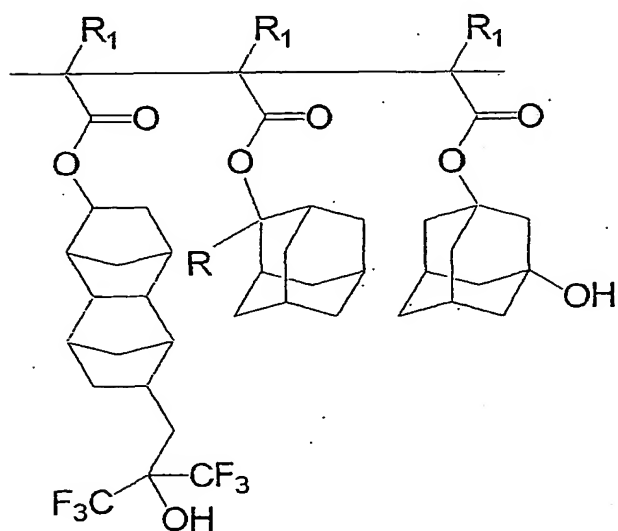
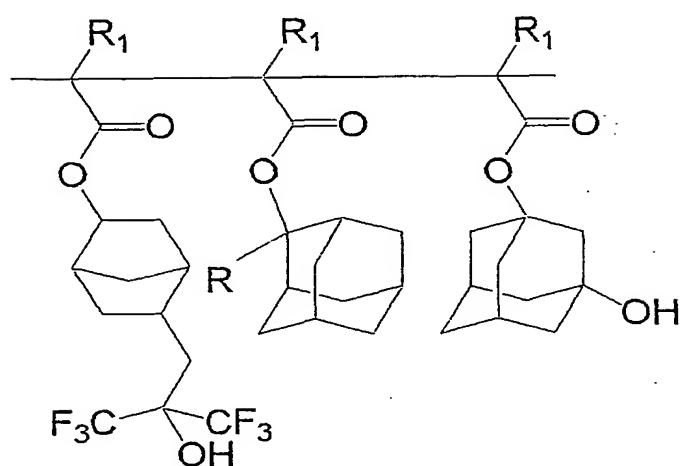
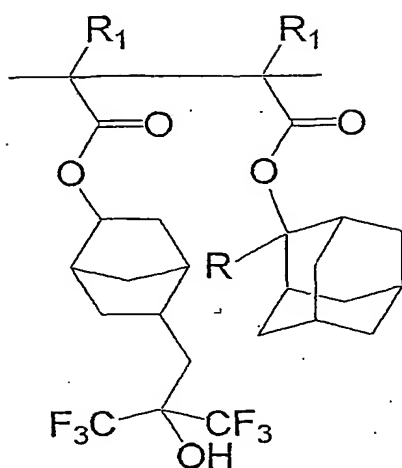
メチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）
アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサ
ンジオールジ（メタ）アクリレート、2，5-ジメチル-2，5-ヘキサンジオ
ールジ（メタ）アクリレート、1，8-オクタンジオールジ（メタ）アクリレー
ト、1，9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1，4-ビス（2-ヒドロ
キシプロピル）ベンゼンジ（メタ）アクリレート、1，3-ビス（2-ヒドロ
キシプロピル）ベンゼンジ（メタ）アクリレート、1，2-アダマンタンジオー
ールジ（メタ）アクリレート、1，3-アダマンタンジオールジ（メタ）アクリレ
ート、1，4-アダマンタンジオールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカ
ニルジメチロールジ（メタ）アクリレート等の多官能性単量体等が挙げられる。

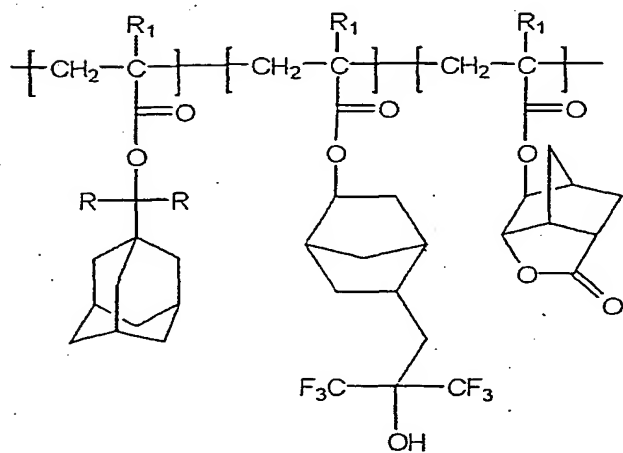
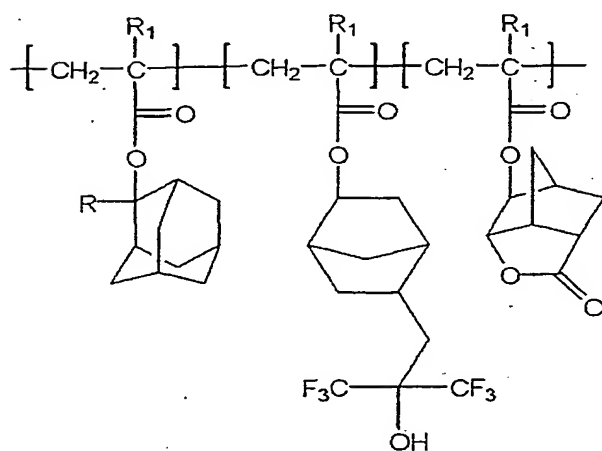
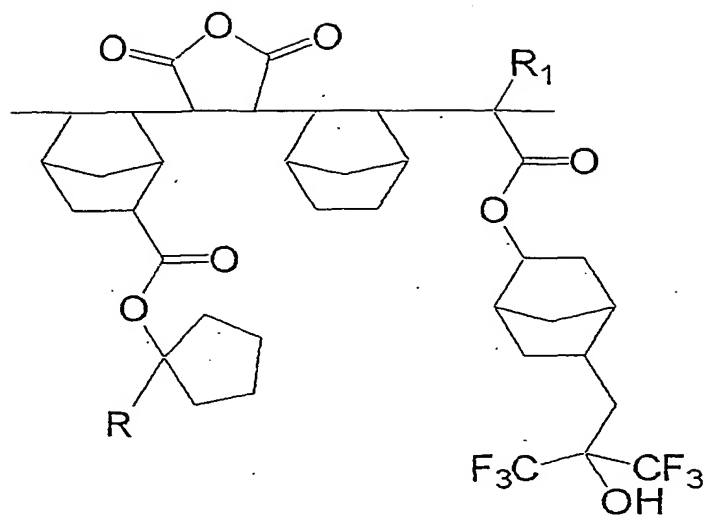
これらの繰返し単位は、1種のみが含まれるものであってもよいし、2種以
上が含まれるものであってもよい。

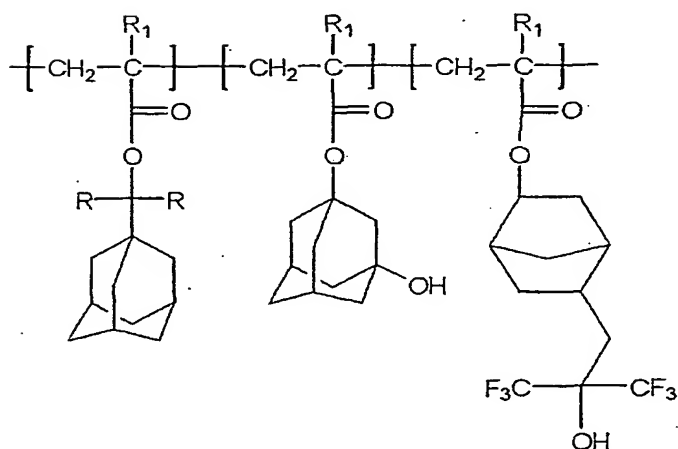
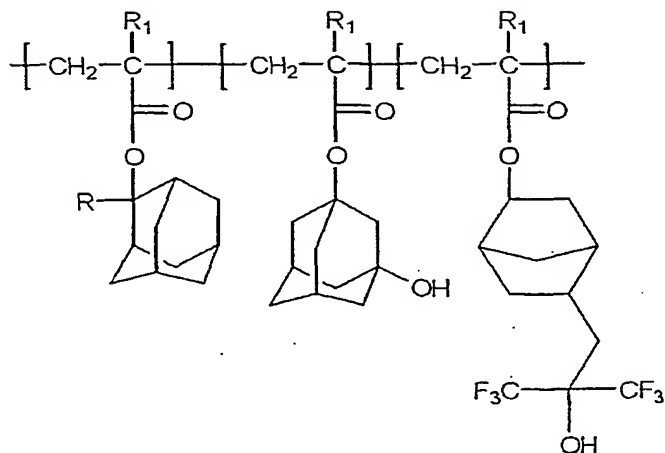
また、これらの繰返し単位の含有量は、全繰返し単位に対して、通常、2
0モル%以下、好ましくは10モル%以下である。

本発明に関わる樹脂〔A〕としては、以下のような単量体単位を有するものが
例示されるが、単量体単位の構成順序及び含有割合等は特に限定されない。









5 (上記すべての式において、 R_1 は、水素原子、メチル基、炭素数1～4のヒドロキシアシル基、又は炭素数1～4のパーフルオロアルキル基を示し、 R はメチル基又はエチル基を示す。)

10 本発明に関わる樹脂〔A〕のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算の重量平均分子量（以下、「 M_w 」という。）は、通常、1,000～300,000、好ましくは2,000～200,000、更に好ましくは3,000～100,000である。 M_w が1,000未満では、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があり、一方、300,000を超えると、レジストとしての現像性が低下する傾向がある。

また、上記Mwと、GPCにより同時に求められる数平均分子量（以下、「M_n」という。）との比（Mw/M_n）は、通常、1～5、好ましくは1～3である。

5 本発明の感放射線性樹脂組成物に用いられる樹脂〔A〕は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

樹脂〔A〕は、例えば、各繰返し単位を与える単量体の混合物を、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で重合することにより製造することができる。

10 上記重合に使用される溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、ブromoヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジブromid、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、
15 酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の飽和カルボン酸エステル類；γ-ブチロラクトン等のアルキルラクトン類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類；2-ブタノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン等のアルキルケトン類；シクロヘキサノン等のシクロアルキルケトン類；2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類等を挙げられる。これらの溶媒は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

25 また、上記重合における反応温度は、通常、40～120℃、好ましくは50～100℃であり、反応時間は、通常、1～48時間、好ましくは1～24時間である。

本発明に関わる樹脂〔A〕は、純度が高いことが好ましく、ハロゲン、金属等の不純物の含有量が少ないだけでなく、残留する単量体やオリゴマー成分が既定値以下、例えばHPLCによる分析で0.1質量%以下等、であることが好まし

い。これによって、樹脂〔A〕を含有する本発明の感放射線性樹脂組成物から得られるレジストとしての感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等を更に改善することができるだけでなく、液中異物や感度等の経時変化がないレジストを提供することができる。

5 従って、上記のような方法で得られた樹脂〔A〕の精製方法として、以下の方法が挙げられる。金属等の不純物を除去する方法としては、ゼータ電位フィルターを用いて重合溶液中の金属を吸着させる方法、蔭酸、スルホン酸等の酸性水溶液で重合溶液を洗浄することで金属をキレート状態にして除去する方法等が挙げられる。また、残留する単量体やオリゴマー成分を規定値以下に除去する方法として、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留する単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外濾過等の溶液状態での精製方法、重合溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留する単量体等を除去する再沈澱法、濾別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等が挙げられる。また、
10 これらの方法を組み合わせてもよい。

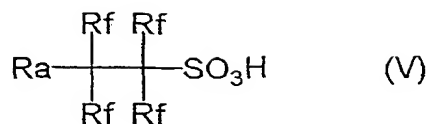
(2) 感放射線性酸発生剤〔B〕

本発明の感放射線性樹脂組成物に含有される感放射線性酸発生剤〔B〕（以下、「酸発生剤〔B〕」という。）は、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の放射線による露光により酸を発生する物質である。
20

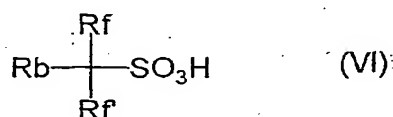
上記酸発生剤〔B〕は、露光により発生した酸の作用によって、樹脂〔A〕中に存在するアルキルアダマンチル基、トープチル基、テトラヒドロピラニル基等の酸解離性基を解離させる。その結果、レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンが形成される。上記酸発生剤〔B〕
25 は母核と、発生する酸とからなる。

<2-1>発生する酸

発生する酸としては、スルホン酸化合物、カルボン酸化合物、イミド化合物等が挙げられる。具体的には、下記一般式（V）～（IX）で表される化合物である。



(式中、R aは水素原子、フッ素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のフッ化アルキル基、炭素数3～20の環状の炭化水素基、又は炭素数3～20の環状のフッ化炭化水素基を示し、該環状の炭化水素基及び該環状のフッ化炭化水素基は置換基を有してもよい。R fはフッ素原子又はトリフルオロメチル基を示す。)



(式中、R bは水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20の環状の炭化水素基、又は炭素数3～20の環状のフッ化炭化水素基を示し、該環状の炭化水素基及び該環状のフッ化炭化水素基は置換基を有してもよい。R fはフッ素原子又はトリフルオロメチル基を、R f'は水素原子、フッ素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。)



(式中、R sは炭素数1～20のアルキル基、又は炭素数3～20の環状の炭化水素基を示し、該環状の炭化水素基は置換基を有してもよい。)



(式中、R cは炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のフッ化アルキル基、炭素数3～20の環状の炭化水素基、又は炭素数3～20の環状のフッ化炭化水素基を示し、該環状の炭化水素基及び該環状のフッ化炭化水素基は置換基を有してもよい。)



(式中、ReはRg-SO₂-基又はRg-CO-基を示し、Rgは上記Raと同様の基を示す。)

上記一般式(V)を構成する置換基Ra、一般式(VI)を構成する置換基Rb、一般式(VII)を構成する置換基Rs、一般式(VIII)を構成する置換基Rc、及び一般式(IX)を構成する置換基Reに含まれる置換基Rgがそれぞれアルキル基である場合、これらは直鎖状でもよいし、分岐状でもよい。その例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等が挙げられる。

上記一般式(V)を構成する置換基Ra、一般式(VIII)を構成する置換基Rc、及び一般式(IX)を構成する置換基Reに含まれる置換基Rgがそれぞれフッ化アルキル基である場合、これらは直鎖状でもよいし、分岐状でもよい。その例としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ-n-プロピル基、ヘプタフルオロ-i-プロピル基、ノナフルオロ-n-ブチル基、ノナフルオロ-i-ブチル基、ノナフルオロ-sec-ブチル基、ノナフルオロ-t-ブチル基、パーフルオロ-n-ペンチル基、パーフルオロ-n-ヘキシル基、パーフルオロ-n-ヘプチル基、パーフルオロ-n-オクチル基等が挙げられる。

上記一般式(V)を構成する置換基Ra、一般式(VI)を構成する置換基Rb、一般式(VII)を構成する置換基Rs、一般式(VIII)を構成する置換基Rc、及び一般式(IX)を構成する置換基Reに含まれる置換基Rgがそれぞれ環状の炭化水素基である場合、脂環式炭化水素基でもよいし、芳香環を含む炭化水素基でもよい。その例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、フェニル基、トリル

基、キシリル基、ベンジル基、ナフチル基等が挙げられる。また、上記一般式 (V) を構成する置換基 R a、一般式 (V I) を構成する置換基 R b、一般式 (V I I I) を構成する置換基 R c、及び一般式 (I X) を構成する置換基 R e に含まれる置換基 R g がそれぞれ環状のフッ化炭化水素基である場合、脂環式炭化水素基でもよいし、芳香環を含む炭化水素基でもよい。この環状のフッ化炭化水素基としては、上記例示した環状の炭化水素基に結合している水素原子の少なくとも1つがフッ素原子に置換されたものが挙げられる。

上記環状の炭化水素基及び環状のフッ化炭化水素基に更に置換基を有する場合のその置換基としては、フェニル基、2-ナフチル基、シクロアルキル基、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル基、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}.] ドデカン-4-イル基、アダマンタン-1-イル基、カンファー基及びその置換誘導体等が挙げられる。

従って、上記一般式 (V) で表される酸の具体的な例としては、直鎖状あるいは分岐状のフッ化アルキルスルホン酸類、2位に脂環式骨格を有する2-脂環式骨格置換体等を挙げることができる。

直鎖状あるいは分岐状のフッ化アルキルスルホン酸類としては、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホン酸、ノナフルオロ-n-ブタンスルホン酸、パーフルオロ-n-オクタンスルホン酸、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-n-プロパンスルホン酸、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-n-ブタンスルホン酸、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-n-オクタンスルホン酸等が挙げられる。

2位に脂環式骨格を有する2-脂環式骨格置換体としては、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホン酸類、1-トリフルオロメチル-1, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸類、2-トリフルオロメチル-1, 1, 2-トリフルオロエタンスルホン酸類、1, 2-ジトリフルオロメチル-1, 2-ジフルオロエタンスルホン酸類、1, 1-ジトリフルオロメチル-2, 2-ジフルオロエタンスルホン酸類、2, 2-ジトリフルオロメチル-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸類等が挙げられる。

更に、2位に脂環式骨格を有する、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンス

ルホン酸類としては、2-シクロブチル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタ
ンスルホン酸、2-シクロペンチル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンス
ルホン酸、2-シクロヘキシル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホ
ン酸、2-フェニル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-
5 (4-トリフルオロメチルフェニル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン
スルホン酸、2-(2, 3-ジフルオロフェニル)-1, 1, 2, 2-テトラフ
ルオロエタンスルホン酸、2-(2, 4-ジフルオロフェニル)-1, 1, 2,
2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-(2, 5-ジフルオロフェニル)-
1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-(2, 6-ジフルオロ
10 フェニル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-(3, 4
-ジフルオロフェニル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホン酸、
2-(3, 5-ジフルオロフェニル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン
スルホン酸、2-(3, 6-ジフルオロフェニル)-1, 1, 2, 2-テトラフ
ルオロエタンスルホン酸、2-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ
15 ル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-ナフタレン-1
-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-ナフタレン-
2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-ビスクロ
[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンス
ルホン酸、2-(5-ヒドロキシビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)
20 -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-(6-ヒドロキシビ
シクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロ
エタンスルホン酸、2-(7, 7-ジメチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-
2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-(テトラ
シクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2,
25 -テトラフルオロエタンスルホン酸、2-(9-ヒドロキシテトラシクロ[6.
2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフル
オロエタンスルホン酸、2-(10-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}.
0^{2, 7}]ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン
スルホン酸、2-アダマンタン-1-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエ

タンスルホン酸、2-(1-アダマンチル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン
スルホン酸、2-アダマンタン-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン
スルホン酸、2-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフル
オロエタンスルホン酸、2-(3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-
5 テトラフルオロエタンスルホン酸等が挙げられる。

上記一般式(VI)で表される酸の具体的な例としては、直鎖状あるいは分岐
状のフッ化アルキルスルホン酸類、1位あるいは2位に脂環式骨格を有する脂環
式骨格置換体等が挙げられる。

10 直鎖状あるいは分岐状のフッ化アルキルスルホン酸類としては、1-フルオロ
エタンスルホン酸、1-フルオロ-n-プロパンスルホン酸、1-フルオロ-n-
ブタンスルホン酸、1-フルオロ-n-オクタンスルホン酸、1, 1-ジフル
オロエタンスルホン酸、1, 1-ジフルオロ-n-プロパンスルホン酸、1, 1-
ジフルオロ-n-ブタンスルホン酸、1, 1-ジフルオロ-n-オクタンスル
15 ホン酸、1-トリフルオロメチル-n-プロパンスルホン酸、1-トリフルオロ
メチル-n-ブタンスルホン酸、1-トリフルオロメチル-n-オクタンスルホ
ン酸、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)エタンスルホン酸、1, 1-ビス
(トリフルオロメチル)-n-プロパンスルホン酸、1, 1-ビス(トリフルオ
ロメチル)-n-ブタンスルホン酸、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-n-
20 -オクタンスルホン酸等が挙げられる。

1位あるいは2位に脂環式骨格を有する脂環式骨格置換体としては、1, 1-
ジフルオロメタンスルホン酸類、1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸類、1-
モノフルオロメタンスルホン酸類、1-モノフルオロエタンスルホン酸類、1-
トリフルオロメチルメタンスルホン酸類、1-トリフルオロメチルエタンスルホ
25 ン酸類、1, 1-ジトリフルオロメチルメタンスルホン酸類、1, 1-ジトリフ
ルオロメチルエタンスルホン酸類等の脂環式骨格置換体等が挙げられる。

1位に脂環式骨格を有する1, 1-ジフルオロメタンスルホン酸類としては、
1-シクロブチル-1, 1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-シクロペンチル
-1, 1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-シクロヘキシル-1, 1-ジフル

オロメタンスルホン酸、1-フェニル-1, 1-ジフルオロメタンスルホン酸、
1-(4-トリフルオロメチルフェニル)-1, 1-ジフルオロメタンスルホン
酸、1-(2, 3-ジフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオロメタンスルホン
酸、1-(2, 4-ジフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオロメタンスルホン
5 酸、1-(2, 5-ジフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオロメタンスルホン
酸、1-(2, 6-ジフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオロメタンスルホン
酸、1-(3, 4-ジフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオロメタンスルホン
酸、1-(3, 5-ジフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオロメタンスルホン
酸、1-(3, 6-ジフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオロメタンスルホン
10 酸、1-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオ
ロメタンスルホン酸、1-(ナフタレン-1-イル)-1, 1-ジフルオロメタ
ンスルホン酸、1-(ナフタレン-2-イル)-1, 1-ジフルオロメタンスル
ホン酸、1-(2-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプチル)-1, 1-ジフルオロメ
タンスルホン酸、1-(5-ヒドロキシ-2-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプチ
15 ル)-1, 1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-(6-ヒドロキシ-2-ビス
クロ[2. 2. 1]ヘプチル)-1, 1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-
(2-7, 7-ジメチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプチル)-1, 1-ジフルオ
ロメタンスルホン酸、1-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカ
ン-4-イル-1, 1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-(9-ヒドロキシテ
20 トラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカン-4-イル)-1, 1-ジ
フルオロメタンスルホン酸、1-(10-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1.
1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカン-4-イル)-1, 1-ジフルオロメタンスルホン酸、
1-アダマンタン-1-イル-1, 1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-アダ
マンタン-2-イル-1, 1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-(3-ヒドロ
25 キシアダマンタン-1-イル)-1, 1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-
(3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル)-1, 1-ジフルオロメタンスルホ
ン酸等が挙げられる。

また、2位に脂環式骨格を有する1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸類とし
ては、2-シクロブチル-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-シクロペ

ンチル-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-シクロヘキシル-1, 1-
 ジフルオロエタンスルホン酸、2-フェニル-1, 1-ジフルオロエタンスルホ
 ン酸、2-(4-トリフルオロメチルフェニル)-1, 1-ジフルオロエタンス
 ルホン酸、2-(2, 3-ジフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオロエタンス
 ルホン酸、2-(2, 4-ジフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオロエタンス
 ルホン酸、2-(2, 5-ジフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオロエタンス
 ルホン酸、2-(2, 6-ジフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオロエタンス
 ルホン酸、2-(3, 4-ジフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオロエタンス
 ルホン酸、2-(3, 5-ジフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオロエタンス
 ルホン酸、2-(3, 6-ジフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオロエタンス
 ルホン酸、2-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)-1, 1-ジ
 フルオロエタンスルホン酸、2-(ナフタレン-1-イル)-1, 1-ジフルオ
 ロエタンスルホン酸、2-(ナフタレン-2-イル)-1, 1-ジフルオロエタ
 ンスルホン酸、2-(2-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプチル)-1, 1-ジフル
 オロエタンスルホン酸、2-(5-ヒドロキシ-2-ビシクロ[2. 2. 1]ヘ
 プチル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-(6-ヒドロキシ-2-
 ビシクロ[2. 2. 1]ヘプチル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2
 -(2-7, 7-ジメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプチル)-1, 1-ジフル
 オロエタンスルホン酸、2-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデ
 カン-4-イル-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-(9-ヒドロキシ
 テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカン-4-イル)-1, 1-
 ジフルオロエタンスルホン酸、2-(10-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2.
 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカン-4-イル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホ
 ン酸、2-アダマンタン-1-イル-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2
 -アダマンタン-2-イル-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-(3-
 ヒドロキシアダマンタン-1-イル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、
 2-(3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル)-1, 1-ジフルオロエタンス
 ルホン酸等が挙げられる。

上記一般式(VII)で表される酸の具体的な例としては、直鎖状、分岐状及

び環状のアルキルスルホン酸類、芳香族スルホン酸類、10-カンファースルホン酸、あるいは置換基R_sが炭素数3～20の環状の炭化水素基又は炭素数3～20の環状のフッ素化炭化水素基、更にはこれらの誘導体置換基であるときに-SO₃H基が結合した酸等が挙げられる。

5 直鎖状、分岐状及び環状のアルキルスルホン酸類としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、n-プロパンスルホン酸、n-ブタンスルホン酸、i-ブタンスルホン酸、sec-ブタンスルホン酸、t-ブタンスルホン酸、n-ペンタンスルホン酸、n-ヘキサンスルホン酸、n-オクタンスルホン酸、シクロペンタンスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸等が挙げられる。

10 また、芳香族スルホン酸類としては、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ベンジルスルホン酸、 α -ナフタレンスルホン酸、 β -ナフタレンスルホン酸等が挙げられる。

上記一般式(VIII)で表される酸の具体的な例としては、酢酸、n-プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、カプロン酸、安息香酸、サリチル酸、フタル酸、テレフタル酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、シクロブタンカルボン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサニルカルボン酸、1,1-シクロブタンジカルボン酸、1,2-シクロブタンジカルボン酸、1,1-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロペンタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,1-シクロヘキサニルジカルボン酸、1,2-シクロヘキサニルジカルボン酸、1,3-シクロヘキサニルジカルボン酸、1,4-シクロヘキサニルジカルボン酸、2-ノルボルナンカルボン酸、2,3-ノルボルナンジカルボン酸、ノルボルニル-2-酢酸、1-アダマンタンカルボン酸、1-アダマンタン酢酸、1,3-アダマンタンジカルボン酸、1,3-アダマンタンジ酢酸、リトコール酸、デオキシコール酸、ケノデオキシコール酸、コール酸、置換基R_cが炭素数3～20の環状の炭化水素基又は炭素数3～20の環状のフッ素化炭化水素基、更にはこれらの誘導体置換基であるときに-COOH基が結合した酸等が挙げられる。

上記一般式(IX)で表される酸の具体的な例としては、N,N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド酸、N,N-ビス(ペンタフルオロエタンス

ルホニル) イミド酸、N, N-ビス (ヘプタフルオローn-プロパンスルホニ
 ル) イミド酸、N, N-ビス (ノナフルオローn-ブタンスルホニル) イミド酸、
 N, N-ビス (パーフルオローn-オクタンスルホニル) イミド酸、N, N-ビ
 ス (1, 1, 2, 2-テトラフルオローn-プロパンスルホニル) イミド酸、N,
 5 N-ビス (1, 1, 2, 2-テトラフルオローn-ブタンスルホニル) イミド酸、
 N, N-ビス (1, 1, 2, 2-テトラフルオローn-オクタンスルホニル) イ
 ミド酸、N-トリフルオロメタンスルホニル-N-ペンタフルオロエタンスルホ
 ニルイミド酸、N-トリフルオロメタンスルホニル-N-ヘプタフルオローn-
 プロパンスルホニルイミド酸、N-トリフルオロメタンスルホニル-N-ノナフ
 10 ルオローn-ブタンスルホニルイミド酸、N-ペンタフルオロエタンスルホニル
 -N-ヘプタフルオローn-プロパンスルホニルイミド酸、N-ペンタフルオロ
 エタンスルホニル-N-ノナフルオローn-ブタンスルホニルイミド酸、N-ヘ
 プタフルオローn-プロパンスルホニル-N-ノナフルオローn-ブタンスルホ
 ニルイミド酸、置換基R_eが炭素数3~20の環状の炭化水素基又は炭素数3~
 15 20の環状のフッ素化炭化水素基、更にはこれらの誘導体置換基であるときに
 NH-基が結合した酸等が挙げられる。

<2-2>母核

上記一般式 (V) ~ (IX) で表される酸を発生する母核としては、オニウム
 20 塩化合物、スルホンイミド化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、
 ジスルホニルジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物、オキシムスルホ
 ネート化合物、ヒドラジンスルホネート化合物等が挙げられる。

母核となるオニウム塩化合物としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩 (テ
 トラヒドロチオフェニウム塩を含む)、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリ
 25 ジニウム塩が挙げられる。

上記ヨードニウム塩としては、ジフェニルヨードニウム塩、ビス (4-t-ブ
 チルフェニル) ヨードニウム塩、ジ (p-トルイル) ヨードニウム塩、ジ (3,
 4-ジメチルフェニル) ヨードニウム塩、4-ニトロフェニル・フェニルヨード
 ニウム塩、ジ (3-ニトロフェニル) ヨードニウム塩、4-メトキシフェニル・

フェニルヨードニウム塩、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウム塩、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウム塩、ビフェニレンヨードニウム塩、ジ(2-ナフチル)ヨードニウム塩、2-クロロビフェニレンヨードニウム塩等が挙げられる。

- 5 上記スルホニウム塩としては、トリフェニルスルホニウム塩、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム塩、4-*t*-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウム塩、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウム塩、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウム塩、ジ(4-メトキシフェニル)・*p*-トルイルスルホニウム塩、フェニル・ビフェニレンスルホニウム塩、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム塩、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィド塩等のアリールスルホニウム塩；
- 10 ジシクロヘキシルメチルスルホニウム塩、ジメチルシクロヘキシルスルホニウム塩、トリシクロヘキシルスルホニウム塩等の(シクロ)アルキルスルホニウム塩；

- 15 シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウム塩、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウム塩、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウム塩、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-イル・メチル・(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム塩、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム塩、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(2-ナフタレン-2-イル-2-オキソエチル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(2-オキソ-*n*-ブチル)テトラヒドロチオフェニウム塩等の2-オキソスルホニウム塩；
- 20 1-(ナフタレン-1-イル)ジメチルスルホニウム塩、1-(ナフタレン-1-イル)ジエチルスルホニウム塩、1-(4-シアノナフタレン-1-イル)ジメチルスルホニウム塩、1-(4-シアノナフタレン-1-イル)ジエチルスルホニウム塩、1-(4-ニトロナフタレン-1-イル)ジメチルスルホニウム塩、1-(4-ニトロナフタレン-1-イル)ジエチルスルホニウム塩、1-(4-メチルナフタレン-1-イル)ジメチルスルホニウム塩、1-(4-メチ

- 25 1-(ナフタレン-1-イル)ジメチルスルホニウム塩、1-(ナフタレン-1-イル)ジエチルスルホニウム塩、1-(4-シアノナフタレン-1-イル)ジメチルスルホニウム塩、1-(4-シアノナフタレン-1-イル)ジエチルスルホニウム塩、1-(4-ニトロナフタレン-1-イル)ジメチルスルホニウム塩、1-(4-ニトロナフタレン-1-イル)ジエチルスルホニウム塩、1-(4-メチルナフタレン-1-イル)ジメチルスルホニウム塩、1-(4-メチ

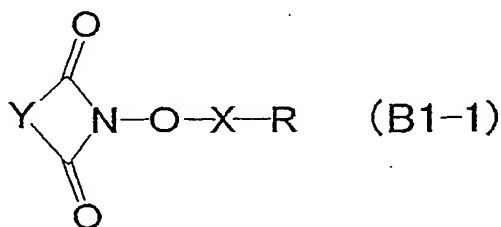
ルナフタレン-1-イル) ジエチルスルホニウム塩、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-ヒドロキシノナフタレン-1-イル) ジメチルスルホニウム塩、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) ジエチルスルホニウム塩等のジアルキル・ナフタレン-1-イルスルホニウム塩;

等が挙げられる。

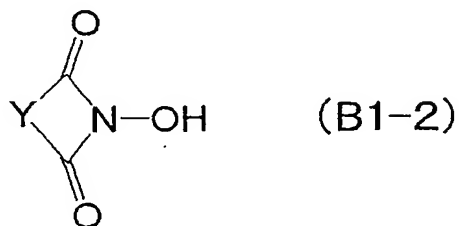
上記アリールチオフェニウム塩としては、1-(4-メトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-エトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-メトキシメトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-エトキシメトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、1-[4-(1-メトキシエトキシ) ナフタレン-1-イル] テトラヒドロチオフェニウム塩、1-[4-(2-メトキシエトキシ) ナフタレン-1-イル] テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-メトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-エトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-n-プロポキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-i-プロポキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-n-ブトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-t-ブトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、1-[4-(2-テトラヒドロフラニルオキシ) ナフタレン-1-イル] テトラヒドロチオフェニウム塩、1-[4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ) ナフタレン-1-イル] テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(4-ベンジルオキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム塩、4-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)-4-チオニアトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン塩、(4-エトキシナフタレン-1-イル)-4-チオニアトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン塩、1-[4-(ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-イル) オキシナフタレン-1-イル]

ル] テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(3, 5-ジメチル-4-エトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム塩等が挙げられる。

- 5 上記スルホンイミド化合物としては特に限定されないが、例えば、下記一般式 (B1-1) で表される化合物が挙げられる。この化合物は、下記一般式 (B1-2) で表される母核と発生する酸とがスルホニルオキシ結合あるいはエステル結合することによって形成されるものである。



- 10 (式中、Rは上記一般式 (V)、(VI)、(VII)、(VIII) 及び (IX) で表した発生する酸の骨格を示し、Xは発生する酸に由来する結合基を示し、Yは2価の有機基を示す。)



- 15 (Yは2価の有機基を示す。)

- 上記一般式 (B1-1) において、例えば、発生する酸がスルホン酸の場合、Xはスルホニル基を表し、発生する酸がカルボン酸の場合、Xはカルボニル基を示す。また、発生する酸がイミド酸の場合、XはN-R' (但し、R' はスルホニル基含有有機基又はカルボニル基含有有機基を示す。) で示され、対応する発生する酸の構造にR及びR' は依存する。
- 20

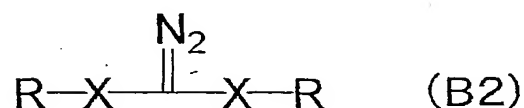
また、上記一般式 (B 1-1) 及び (B 1-2) を構成する Y としては特に限定されないが、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基等のアルキレン基；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン等のシクロアルカン又は有機脂環構造に由来する 2 価の有機基等が挙げられる。

スルホンイミド化合物を形成する上記一般式 (B 1-2) で表される母核としては、*N*-ヒドロキシスクシンイミド、*N*-ヒドロキシジフェニルマレイミド、*N*-ヒドロキシビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、*N*-ヒドロキシ-7-オキサビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、*N*-ヒドロキシビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、*N*-ヒドロキシナフチルイミド、*N*-ヒドロキシフタルイミド等が挙げられる。

上記スルホン化合物としては、 β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホンや、これらの α -ジアゾ化合物等が挙げられる。

また、上記スルホン酸エステル化合物としては、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等が挙げられる。

上記ジスルホニルジアゾメタン化合物としては特に限定されないが、例えば、下記一般式 (B 2) で表される化合物が挙げられる。

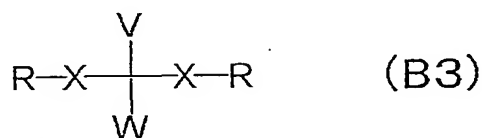


(式中、R は上記一般式 (V)、(VI)、(VII)、(VIII) 及び (IX) で表された発生する酸の骨格を示し、X は発生する酸に由来する結合基を示す。)

上記一般式 (B 2) において、例えば、発生する酸がスルホン酸の場合、X はスルホニル基を示し、発生する酸がカルボン酸の場合、X はカルボニル基を示す。

また、発生する酸がイミド酸の場合、XはN-R'（但し、R'はスルホニル基含有有機基又はカルボニル基含有有機基を示す。）で表され、対応する発生する酸の構造にR及びR'は依存する。

上記ジスルホニルメタン化合物としては特に限定されないが、例えば、下記一般式（B3）で表される化合物を挙げられる。



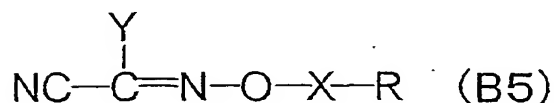
（式中、Rは上記一般式（V）、（VI）、（VII）、（VIII）及び（IX）で表された発生する酸の骨格を示し、Xは発生する酸に由来する結合基を示し、V又はWはアリール基であるか、あるいはVとWが互いに連結して少なくとも1個の不飽和結合を有する単環又は多環を形成しているか、あるいはVとWが互いに連結して下記一般式（B4）で表される基を形成する。）

上記一般式（B3）において、例えば、発生する酸がスルホン酸の場合、Xはスルホニル基を表し、発生する酸がカルボン酸の場合、Xはカルボニル基を示す。また、発生する酸がイミド酸の場合、XはN-R'（但し、R'はスルホニル基含有有機基又はカルボニル基含有有機基を示す。）で示され、対応する発生する酸の構造にR及びR'は依存する。



（式中、V'及びW'は互いに同一でも異なってもよく、複数存在するV'及びW'は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示すか、あるいは同一又は異なる炭素原子に結合したV'とW'が互いに連結して炭素単環構造を形成しており、kは2～10の整数である。）

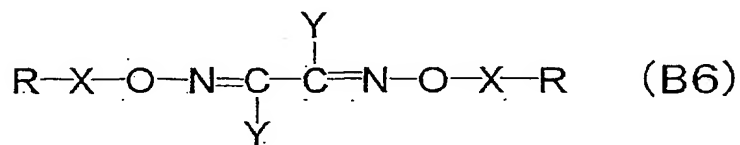
上記オキシムスルホネート化合物としては特に限定されないが、例えば、下記一般式 (B 5) 及び一般式 (B 6) で表される化合物が挙げられる。



5 (式中、Rは上記一般式 (V)、(VI)、(VII)、(VIII) 及び (IX) で表された発生する酸の骨格を示し、Xは発生する酸に由来する結合基を示し、Yは1価の有機基を示す。)

10 上記一般式 (B 5) において、例えば、発生する酸がスルホン酸の場合、Xはスルホニル基を表し、発生する酸がカルボン酸の場合、Xはカルボニル基を示す。また、発生する酸がイミド酸の場合、XはN-R' (但し、R' はスルホニル基含有有機基又はカルボニル基含有有機基を示す。) で示され、対応する発生する酸の構造にR及びR' は依存する。

上記一般式 (B 5) を構成するYとしては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、トシル基等が挙げられる。



15 (式中、Rは互いに独立に上記一般式 (V)、(VI)、(VII)、(VIII) 及び (IX) で表された発生する酸の骨格を示し、Xは発生する酸に由来する結合基を示し、Yは互いに独立に1価の有機基を示す。)

20 上記一般式 (B 6) において、例えば、発生する酸がスルホン酸の場合、Xはスルホニル基を表し、発生する酸がカルボン酸の場合、Xはカルボニル基を示す。また、発生する酸がイミド酸の場合、XはN-R' (但し、R' はスルホニル基

含有有機基又はカルボニル基含有有機基を示す。)で示され、対応する発生する酸の構造にR及びR'は依存する。

上記一般式(B6)を構成するYとしては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、トシル基等が挙げられる。

- 5 上記ヒドラジンスルホネート化合物としては、例えば、ビス(ベンゼン)スルホニルヒドラジン、ビス(p-トルエン)スルホニルヒドラジン、ビス(トリフルオロメタン)スルホニルヒドラジン、ビス(ノナフルオローn-ブタン)スルホニルヒドラジン、ビス(n-プロパン)スルホニルヒドラジン、ベンゼンスルホニルヒドラジン、p-トルエンスルホニルヒドラジン、トリフルオロメタンスルホニルヒドラジン、ノナフルオローn-ブタンスルホニルヒドラジン、n-プロパンスルホニルヒドラジン、トリフルオロメタンスルホニルp-トルエンスルホニルヒドラジン等を挙げることができる。
- 10

<2-3>酸発生剤[B]の例

- 15 以上より、上記発生する酸と上記母核とからなる酸発生剤[B]の例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオローn-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム1,1,2,2-テトラフルオロー2-(5(6)-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル)エタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-(9(10)-ヒドロキシ-3-テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムN,N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミデート、ジフェニルヨードニウムN,N-ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミデート、ジフェニルヨードニウムN,N-ビス(ヘプタフルオローn-プロパンスルホニル)イミデート、ジフェニルヨードニウム
- 20
- 25

N, N-ビス (ノナフルオロ-n-ブタンシルホニル) イミデート、ジフェニル
 ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム4-トリフルオロ
 ベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンス
 ルホネート、ジフェニルヨードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベン
 5 ゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、

ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネー
 ト、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタン
 スルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロ-n-
 オクタンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム2-ビシ
 10 クロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン
 スルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム1, 1, 2, 2-
 テトラフルオロ-2-(5 (6)-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-
 2-イル) エタンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム
 2-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル-1, 1,
 15 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル)
 ヨードニウム2-(9 (10)-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}.
 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホ
 ネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムN, N-ビス (トリフル
 オロメタンスルホニル) イミデート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニ
 ウムN, N-ビス (ペンタフルオロエタンスルホニル) イミデート、ビス (4-
 20 tert-ブチルフェニル) ヨードニウムN, N-ビス (ヘプタフルオロ-n-プロパ
 ンスルホニル) イミデート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムN,
 N-ビス (ノナフルオロ-n-ブタンシルホニル) イミデート、ビス (4-tert-
 ブチルフェニル) ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス (4-tert-ブチル
 25 フェニル) ヨードニウム4-トリフルオロベンゼンスルホネート、ビス (4-tert-
 ブチルフェニル) ヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス
 (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロ
 ベンゼンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムカンファ
 ースルホネート、

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロー2-(5 (6)-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(9 (10)-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム N , N -ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミデート、トリフェニルスルホニウム N , N -ビス (ペンタフルオロエタンスルホニル) イミデート、トリフェニルスルホニウム N , N -ビス (ヘプタフルオロー n -プロパンスルホニル) イミデート、トリフェニルスルホニウム N , N -ビス (ノナフルオロー n -ブタンスルホニル) イミデート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム4-トリフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・(2-オキソシクロヘキシル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・(2-オキソシクロヘキシル) スルホニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・(2-オキソシクロヘキシル) スルホニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・(2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・

(2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム 1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-
 2-(5(6)-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル)エタン
 スルホネート、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・
 (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム 2-テトラシクロ[6.2.1.1.
 5^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン
 スルホネート、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・(2-
 オキソシクロヘキシル) スルホニウム 2-(9(10)-ヒドロキシテトラシ
 クロ[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-
 テトラフルオロエタンスルホネート、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イ
 ル・シクロヘキシル・(2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム N, N-ビス
 (トリフルオロメタンスルホニル) イミデート、ビシクロ[2.2.1]ヘプト
 -2-イル・シクロヘキシル・(2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム N,
 N-ビス (ペンタフルオロエタンスルホニル) イミデート、ビシクロ[2.2.
 1]ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・(2-オキソシクロヘキシル) スルホ
 ニウム N, N-ビス (ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホニル) イミデート、
 ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・(2-オキソシク
 ロヘキシル) スルホニウム N, N-ビス (ノナフルオロ-n-ブタンスルホニ
 ル) イミデート、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・
 (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム ベンゼンスルホネート、ビシクロ
 [2.2.1]ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・(2-オキソシクロヘキシ
 ル) スルホニウム 4-トリフルオロベンゼンスルホネート、ビシクロ[2.2.
 1]ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・(2-オキソシクロヘキシル) スルホ
 ニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビシクロ[2.2.1]ヘプ
 ト-2-イル・シクロヘキシル・(2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム 2,
 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビシクロ[2.2.
 1]ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・(2-オキソシクロヘキシル) スルホ
 ニウム カンファースルホネート、

1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル) テトラヒドロチオフェ
 ニウム トリフルオロメタンスルホネート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2

-オキシエチル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー n -ブタンスルホ
 ネート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキシエチル) テトラヒドロチ
 オフェニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、1-(2-ナフタレン
 -1-イル-2-オキシエチル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ [2.
 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネー
 ト、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキシエチル) テトラヒドロチオフ
 ェニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(5(6)-ヒドロキシビシク
 ロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エタンスルホネート、1-(2-ナフタレ
 ン-1-イル-2-オキシエチル) テトラヒドロチオフェニウム2-テトラシク
 ロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テト
 ラフルオロエタンスルホネート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキシ
 エチル) テトラヒドロチオフェニウム2-(8(9)-ヒドロキシテトラシクロ
 [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テト
 ラフルオロエタンスルホネート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキシ
 エチル) テトラヒドロチオフェニウム N , N -ビス(トリフルオロメタンスルホ
 ニル) イミデート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキシエチル) テト
 ラヒドロチオフェニウム N , N -ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル) イミ
 デート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキシエチル) テトラヒドロチ
 オフェニウム N , N -ビス(ヘプタフルオロー n -プロパンスルホニル) イミデ
 ート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキシエチル) テトラヒドロチオ
 フェニウム N , N -ビス(ノナフルオロー n -ブタンスルホニル) イミデート、
 1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキシエチル) テトラヒドロチオフェニ
 ウムベンゼンスルホネート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキシエチ
 ル) テトラヒドロチオフェニウム4-トリフルオロベンゼンスルホネート、1-
 (2-ナフタレン-1-イル-2-オキシエチル) テトラヒドロチオフェニウム
 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、1-(2-ナフタレン-1-イル-
 2-オキシエチル) テトラヒドロチオフェニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフ
 ルオロベンゼンスルホネート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキシエ
 チル) テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、

1- (4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート、1- (4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオローn-オクタンスルホネート、1- (4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1- (4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロー2- (5 (6) -ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エタンスルホネート、1- (4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1- (4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2- (9 (10) -ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1- (4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミデート、1- (4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス (ペンタフルオロエタンスルホニル) イミデート、1- (4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス (ヘプタフルオローn-プロパンスルホニル) イミデート、1- (4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス (ノナフルオローn-ブタンスルホニル) イミデート、1- (4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム4-トリフルオロベンゼンスルホネート、1- (4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、1- (4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、1- (4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、

1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム

- トリフルオロメタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(5 (6) -ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2-(9 (10) -ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミデート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス (ペンタフルオロエタンスルホニル) イミデート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス (ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホニル) イミデート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス (ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル) イミデート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムベンゼンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム4-トリフルオロベンゼンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、

(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカントリフルオロメタンスルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカンノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカンパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(5(6)-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エタンスルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン2-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン2-(9(10)-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカンN, N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミデート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカンN, N-ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル) イミデート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカンN, N-ビス(ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホニル) イミデート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカンN, N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル) イミデート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン4-トリフルオロベンゼンスルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2.

1. 0^{2, 6}] デカン2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)-4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)-4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}]

5 6] デカンカンファースルホネート、

1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンズルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ [2. 2.

1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、

1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(5(6)-ヒドロキシビシクロ [2.

2. 1] ヘプト-2-イル) エタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2-テトラシクロ [6. 2.

1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2-(9(10)-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1.

1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒ

ドロチオフェニウムN, N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミデート、

1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル) イミデート、1-(3, 5-

ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス(ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホニル) イミデート、1-(3, 5-ジ

メチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンズルホニル) イミデート、1-(3, 5-ジメチル

-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムベンゼンスルホネート、

1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフエニウム4-トリフルオロベンゼンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフエニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフエニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフエニウムカンファースルホネート、

1- (3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフエニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフエニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフエニウム2-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフエニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2- (5 (6) -ヒドロキシビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフエニウム2-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフエニウム2- (9 (10) -ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフエニウムN, N-ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミデート、1- (3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフエニウムN, N-ビス (ペンタフルオロエタンスルホニル) イミデート、1- (3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフエニウムN, N-ビス (ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホニル) イミデート、1- (3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフエニウムN, N-ビス (ノナフルオロ-n-

ブタンスルホニル) イミデート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムベンゼンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム4-トリフルオロベンゼンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、

N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(2-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(5-(6)-ヒドロキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-イル)エタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(2-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(2-(9(10)-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(2, 4-ジフルオロベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ) スクシンイミド、

N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタ

ンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカル
 ボキシイミド、N-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(5(6)-ヒ
 ドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エタンスルホニルオキシ)
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-
 5 (2-テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7] ドデカン-4-イル)
 -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2.
 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-(9(10)-
 -ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7] ドデカン-4-イ
 ル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2.
 10 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ベンゼンスル
 ホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキ
 シイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ
 [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2, 4-
 -ジフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-
 15 エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオ
 ロベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2,
 3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ) ビシクロ [2.
 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、

N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2. 2.
 20 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n
 -ブタンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-
 エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホ
 ニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-
 ジカルボキシイミド、N-(2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1,
 25 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ
 [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1, 1,
 2, 2-テトラフルオロ-2-(5(6)-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1]
 ヘプト-2-イル) エタンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2. 2.
 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-テトラシクロ

[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-(9(10)-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2, 4-ジフルオロベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、
 等が挙げられる。

これらのうち、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオローn-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムN, N-ビス(ノナフルオローn-ブタンスルホニル) イミデート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオローn-オクタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスル

ホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2-テトラシクロ[6.
2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオ
ロエタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムN, N-
ビス(ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホニル)イミデート、ビス(4-*t*-ブチ
ルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート、

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルス
ルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム
パーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-ビシ
クロ[2. 2. 1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン
スルホネート、トリフェニルスルホニウム2-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}.
0^{2,7}]ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホ
ネート、トリフェニルスルホニウムN, N-ビス(ノナフルオロ-*n*-ブタンス
ルホニル)イミデート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、

1-(4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム
トリフルオロメタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル)
テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-
(4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフ
ルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イ
ル)テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-イ
ル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-*n*-ブト
キシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム2-テトラシクロ[6.
2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオ
ロエタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラ
ヒドロチオフェニウムN, N-ビス(ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホニル)イ
ミデート、1-(4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフ
ェニウムカンファースルホネート、

1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニ
ウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキ
シフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネ

ト、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、
 5 1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2-テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムN,N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル)イミデート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロ
 10 キシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、

N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、

N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)ビスクロ
 20 [2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン-4-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、
 25 N-(カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド等が好ましい。

上記酸発生剤〔B〕は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

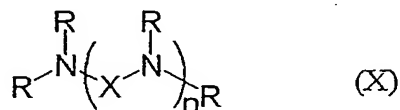
本発明の感放射線性樹脂組成物中の上記酸発生剤〔B〕の含有量は、上記樹脂〔A〕100質量部に対して、通常、0.1～20質量部、好ましくは0.1～15質量部、より好ましくは0.1～10質量部である。このような含有量とすることにより、レジストとしての感度及び現像性を十分に確保することができる。また、上記酸発生剤〔B〕の含有量が0.1質量部未満では、感度及び現像性が低下する傾向があり、一方、10質量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンが得られ難くなる傾向がある。

(3) 添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、各種添加剤を含有させることができる。なかでも、露光により酸発生剤〔B〕から生じる酸のレジスト被膜中の拡散現象を制御し、非露光領域における不必要な化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤〔C〕を配合することが好ましい。

上記酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

上記含窒素有機化合物としては特に限定されないが、下記一般式(X)で表される化合物、4級アンモニウムヒドロキシド化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等が挙げられる。



(式中、各Rは互いに独立に水素原子、置換あるいは非置換の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、置換あるいは非置換のアリール基、又は置換あるいは非置換のアラルキル基を示し、Xは2価の有機基を示し、nは0～2の整数を示す。)

上記一般式(X)を構成する置換基Rに官能基を有する場合、その例としては、

ヒドロキシル基等が挙げられる。これらは1種のみあるいは2種以上が結合したものであってもよい。

上記一般式 (X) において、 $n=0$ の場合を「含窒素化合物 (a)」とする。
また、 $n=1\sim 2$ の場合を「含窒素化合物 (b)」とする。更に、窒素原子を3
5 個以上有するポリアミノ化合物や重合体を「含窒素化合物 (c)」とする。

上記含窒素化合物 (a) としては、例えば、 n -ヘキシルアミン、 n -ヘプチルアミン、 n -オクチルアミン、 n -ノニルアミン、 n -デシルアミン、シクロ
ヘキシルアミン等のモノ (シクロ) アルキルアミン類；ジ- n -ブチルアミン、
ジ- n -ペンチルアミン、ジ- n -ヘキシルアミン、ジ- n -ヘプチルアミン、
10 ジ- n -オクチルアミン、ジ- n -ノニルアミン、ジ- n -デシルアミン、シクロ
ヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ (シクロ) アルキルア
ミン類；トリエチルアミン、トリ- n -プロピルアミン、トリ- n -ブチルアミ
ン、トリ- n -ペンチルアミン、トリ- n -ヘキシルアミン、トリ- n -ヘプチ
ルアミン、トリ- n -オクチルアミン、トリ- n -ノニルアミン、トリ- n -デ
15シルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、
トリシクロヘキシルアミン等のトリ (シクロ) アルキルアミン類；アニリン、 N -
メチルアニリン、 N,N -ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチ
ルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、2,6-ジメチルアニ
リン、2,6-ジイソプロピルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミ
20 ン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類が挙げられる。

上記含窒素化合物 (b) としては、例えば、エチレンジアミン、 N,N,N' ,
 N' -テトラメチルエチレンジアミン、 N,N,N',N' -テトラキス (2-
ヒドロキシプロピル) エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1,3-ビス
[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル] ベンゼンテトラメチレン
25 ジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,
4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,
4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス (4-アミノフェニル) プロパ
ン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル) プロパン、2-(
4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル) プロパン、2-(4

5
ーアミノフェニル) - 2 - (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 4-ビス
[1 - (4-アミノフェニル) - 1-メチルエチル] ベンゼン、1, 3-ビス
[1 - (4-アミノフェニル) - 1-メチルエチル] ベンゼン、ビス(2-ジメ
チルアミノエチル) エーテル、ビス(2-ジエチルアミノエチル) エーテル等が
挙げられる。

また、上記含窒素化合物(c)としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリ
アリルアミン、2-ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等が挙げられ
る。

10
上記一般式(X)で表される化合物以外の酸拡散制御剤[C]として用いられ
る、上記4級アンモニウムヒドロキシド化合物としては、テトラメチルアンモニ
ウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-*n*-プロ
ピルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムヒドロキシド
等が挙げられる。

15
上記アミド基含有化合物としては、N-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-オク
チルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-ノニルアミン、N-*t*-ブト
キシカルボニルジ-*n*-デシルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジシクロヘ
キシルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-*t*-
ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N, N-ジ-*t*-
ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N, N-ジ-*t*-ブトキシカル
20
ボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル
-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニ
ルヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラ-*t*-ブトキシカルボニ
ルヘキサメチレンジアミン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 7-
ジアミノヘプタン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 8-ジアミノ
25
オクタン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 9-ジアミノノナン、
N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 10-ジアミノデカン、N, N'-
ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 12-ジアミノドデカン、N, N'-ジ-
t-ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N-*t*-ブト
キシカルボニルペンズイミダゾール、N-*t*-ブトキシカルボニル-2-メチル

ベンズイミダゾール、N-tert-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のN-tert-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

上記ウレア化合物としては、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリ-n-ブチルチオウレア等が挙げられる。

上記含窒素複素環化合物としては、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、3-ピペリジノー1,2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等が挙げられる。

これらの含窒素有機化合物のうち、アミド基含有化合物、含窒素複素環化合物が好ましい。アミド基含有化合物としてはN-tert-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物が好ましく、含窒素複素環化合物としてはイミダゾール類が好ましい。また、上記含窒素有機化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせることができる。

上記酸拡散制御剤〔C〕の配合量は、上記樹脂〔A〕100質量部に対して、通常、0.001～15質量部、好ましくは0.01～10質量部、更に好ましくは0.01～5質量部である。このような配合量とすることにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性が更に向上する。また、レジストとしての解

像度が更に向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間（PED）の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。

尚、上記酸拡散制御剤〔C〕の配合量が15質量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。一方、0.001質量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法安定性が低下するおそれがある。

本発明の感放射線性樹脂組成物中の樹脂〔A〕、酸発生剤〔B〕及び酸拡散制御剤〔C〕の好ましい含有割合は、以下の通りである。即ち、上記樹脂〔A〕100質量部に対して、通常、上記酸発生剤〔B〕が0.1～20質量部、上記酸拡散制御剤〔C〕が0.001～15質量部、好ましくは上記酸発生剤〔B〕が0.1～15質量部、上記酸拡散制御剤〔C〕が0.01～10質量部、より好ましくは上記酸発生剤〔B〕が0.1～10質量部、上記酸拡散制御剤〔C〕が0.01～5質量部である

本発明の感放射線性樹脂組成物には、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等を更に改善する作用を示す添加剤を配合することができる。この添加剤は、酸解離性官能基を含有するものであってもよいし、含有しないものであってもよい。その例としては、1-アダマンタンカルボン酸t-ブチル、1-アダマンタンカルボン酸t-ブトキシカルボニルメチル、1-アダマンタンカルボン酸α-ブチロラクトンエステル、1,3-アダマンタンジカルボン酸ジ-
t-ブチル、1-アダマンタン酢酸t-ブチル、1-アダマンタン酢酸t-ブトキシカルボニルメチル、1,3-アダマンタンジ酢酸ジ-t-ブチル、2,5-ジメチル-2,5-ジ（アダマンチルカルボニルオキシ）ヘキサン等のアダマンタン誘導体類；

デオキシコール酸t-ブチル、デオキシコール酸t-ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2-エトキシエチル、デオキシコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸3-オキシシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；

リトコール酸 t -ブチル、リトコール酸 t -ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸 2-エトキシエチル、リトコール酸 2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸 3-オキシシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル類；

5 アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸ジ n -ブチル、アジピン酸ジ t -ブチル等のアルキルカルボン酸エステル類；
等が挙げられる。これらのうち、1-アダマンタンカルボン酸 t -ブチル、1, 3-アダマンタンジカルボン酸ジ- t -ブチル、1-アダマンタン酢酸 t -ブチル、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（アダマンチルカルボニルオキシ）ヘキサン、
10 デオキシコール酸 t -ブチル、デオキシコール酸 t -ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸 t -ブチル、リトコール酸 t -ブトキシカルボニルメチル、アジピン酸ジ n -ブチルが好ましい。また、これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

15 上記添加剤の配合量は、上記樹脂〔A〕100質量部に対して、通常、50質量部以下、好ましくは1~30質量部である。上記添加剤の配合量が50質量部を超えると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、塗布性、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤のいずれをも用いることができ、これらのうち、
20 ノニオン系界面活性剤が好ましい。その例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン n -オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン n -ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等が挙げられる。そのほか、以下商
25 品名で、KP341（信越化学工業社製）、ポリフローNo. 75, 同No. 95（共栄社化学社製）、エフトップEF301, 同EF303, 同EF352（トーケムプロダクツ社製）、メガファックスF171, 同F173（大日本インキ化学工業社製）、フロラードFC430, 同FC431（住友スリーエム社製）、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, 同SC-101, 同S

C-102, 同SC-103, 同SC-104, 同SC-105, 同SC-106 (旭硝子社製) 等が挙げられる。上記界面活性剤は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

また、上記界面活性剤の配合量は、樹脂〔A〕及び酸発生剤〔B〕の合計100質量部に対して、通常、2質量部以下、好ましくは0.001~2質量部である。

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、感度等を改良する作用を示す増感剤を配合することができる。その例としては、カルバゾール類、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類、フェノール類等が挙げられる。また、これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

上記増感剤の配合量は、樹脂〔A〕100質量部に対して、通常、50質量部以下、好ましくは1~20質量部である。

本発明の感放射線性樹脂組成物に配合される、更に他の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等が挙げられる。

(4) 溶剤

本発明の感放射線性樹脂組成物は、樹脂〔A〕、酸発生剤〔B〕等を溶剤等に溶解したものとすることができる。この溶剤としては、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状あるいは分岐状のケトン類；

シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ*n*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ*i*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ*n*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ*i*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ*sec*

ーブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノーブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸sec-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸t-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；

3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類；

n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール類；

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノn-プロピルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジn-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジn-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノn-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノn-プロピルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル等；

トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；

2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、N-メチルピロリドン、N、

N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等が挙げられる。

これらのうち、直鎖状あるいは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類、 γ -ブチロラクトンが好ましい。また、上記溶剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

(5) 組成物の製造

本発明の感放射線性樹脂組成物は、一般に、全成分の全固形分濃度が、通常、3~50質量%、好ましくは5~25質量%となるように、各成分を溶剤に溶解させた後、例えば孔径0.2 μ m程度のフィルターでろ過することによって得られる。

(6) レジストパターンの形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。上記化学増幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤〔B〕から発生した酸の作用によって、樹脂〔A〕中の酸解離性基が解離して、カルボキシル基に代表されるアルカリ可溶性の官能基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。

<6-1>レジストパターンの形成

本発明の感放射線性樹脂組成物を用いてレジストパターンを形成する際には、組成物を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スプレー塗布等の塗布手段によって、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布す

ることにより、塗膜を形成し、場合により予め加熱処理（以下、「PB」という。）を行った後、所定のレジストパターンが形成されるように該塗膜を露光させる。その際に使用される放射線としては、紫外線、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F₂エキシマレーザー（波長157nm）、EUV（極紫外線、波長13nm等）等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線等が挙げられる。これらのうち、遠紫外線、電子線が好ましい。また、露光量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

高精度の微細パターンを安定して形成するために、通常、露光後に加熱処理（以下、「PEB」という。）が行われる。このPEBにより、樹脂〔A〕中の酸解離性官能基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、温度は30～200℃、好ましくは50～170℃であり、時間は0.1～5分、好ましくは0.2～3分である。

本発明の感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、特開昭59-93448号公報等の開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておいてもよい。また、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、特開平5-188598号公報等の開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けておいてもよい。

次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンが形成される。

<6-2>現像

現像に使用される現像液としては特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセ

ン、1, 5-ジアザビシクロ-[4. 3. 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種が溶解したアルカリ性水溶液が挙げられる。上記アルカリ性化合物としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドが好ましい。

また、上記アルカリ性水溶液中のアルカリ性化合物の濃度は、通常、10質量%以下である。この場合、上記アルカリ性化合物の濃度が10質量%を超えると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。

また、上記現像液には、有機溶媒を添加することもできる。この例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1, 4-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。これらの有機溶媒は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

上記有機溶媒の配合量は、有機溶媒を配合する前の現像液100質量部に対して、通常、100質量部以下、好ましくは0.01~20質量部である。上記有機溶媒の配合量が100質量部を超えると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。

上記現像液には、更に界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像した後、水で洗浄して乾燥することが好ましい。

本発明の感放射線性樹脂組成物を用いて得られるレジストは、実施例に記載された方法によって測定される感度が 270 J/m^2 以下、好ましくは 260 J/m^2 以下であり、エッチング耐性が0.8~1.0であり、現像欠陥が10個以下である。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、「部」は、特記しない限り重量基準である。

5

1. 各種測定方法

本実施例において用いた各測定方法及び評価方法は、以下の通りである。

(1) 樹脂〔A〕の重量平均分子量 M_w

10 東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXLを2本、G3000HXLを1本、G4000HXLを1本）を直結して用い、流速1.0mL/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

(2) 放射線透過率

15 組成物を石英ガラス上にスピンコートにより塗布し、130℃に保持したホットプレート上で60秒間PBを行って膜厚0.34 μ mのレジスト被膜を作製した。このレジスト被膜の波長193nmにおける吸光度から、放射線透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

(3) 感度

<1>実施例1～14及び比較例1の場合

20 ウエハー表面に膜厚820ÅのARC25（Brewer Science社製）膜を形成したシリコンウエハー（ARC25）を用いた。組成物を基板上にスピンコートにより塗布し、ホットプレート上にて、各表に示す条件でPBを行って形成した膜厚0.34 μ mのレジスト被膜に、ニコン社製ArFエキシマレーザー露光装置（開口数0.55）を用い、マスクパターンを介して露光した。
25 その後、各表に示す条件でPEBを行った後、濃度2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25℃で60秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅0.16 μ mのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

<2>実施例15～28及び比較例2の場合

ウエハー表面に770 ÅのARC29A（日産化学社製）膜を形成した基板を用いた。組成物を基板上にスピコートにより塗布し、ホットプレート上にて、各表に示す条件でPBを行って形成した膜厚0.20 μmのレジスト被膜に、ニ
5 コン社製フルフィールド縮小投影露光装置S306C（開口数0.75）を用い、マスクパターンを介して露光した。その後、各表に示す条件でPEBを行った後、濃度2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25℃で60秒現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅110 nmのライン・アンド・スペースを1対1の線幅に形成す
10 る露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

(4) 解像度

最適露光量で解像される最小のレジストパターンの寸法を、解像度とした。

(5) ドライエッチング耐性

組成物をシリコンウエハー上にスピコートにより塗布し、乾燥して形成した
15 膜厚0.5 μmのレジスト被膜に対して、PMT社製ドライエッチング装置「Pinnacle 8000」を用い、エッチングガスをCF₄とし、ガス流量75 sccm、圧力2.5 mTorr、出力2,500 Wの条件でドライエッチングを行った。エッチング速度を測定し、比較例1の組成物を用いて得られた被膜のエッチング速度に対する相対値により、相対エッチング速度を評価した。エッチ
20 ング速度が小さいほど、ドライエッチング耐性に優れることを意味する。

(6) パターン形状

<1>実施例1～14及び比較例1の場合

線幅0.16 μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）の方形状断面の下辺寸法Lbと上辺寸法Laとを走査型電子顕微鏡により測定した。0.
25 $0.85 \leq La/Lb \leq 1$ を満足し、且つパターン形状が裾を引いていない場合を、パターン形状が“良好”とし、 $0.85 > La/Lb$ のとき、パターン形状が“テーパー状”とする。その他の露光装置を使用した場合は、線幅0.22 μmのライン・アンド・スペースパターンにて判断した。

<2>実施例15～28及び比較例2の場合

線幅110 nm (0.11 μ m) のラインアンドスペースパターンに関して測定した他は、実施例1～14及び比較例1の場合と同様にして判断した。

(7) 現像欠陥

光学顕微鏡により現像欠陥の有無を観察する方法、及びケー・エル・エー・テンコール(株)製のKLA欠陥検査装置を用いる下記方法により評価した。

アレイモードで観察して、比較イメージとピクセル単位の重ね合わせによって生じる差異から抽出されるクラスター及びアンクラスターの欠陥総数を検出した。欠陥総数の検出は、0.15 mm以上の欠陥を検出できるように、この装置の感度を設定して行った。評価にあたり、上記KLA欠陥検査装置を用いる方法におけるウェハー1枚あたりの欠陥総数の12%を測定した。

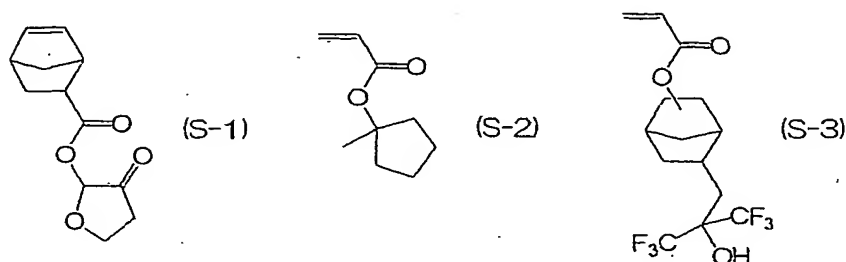
2. 樹脂[A]の製造

(合成例1)

以下に構造式(S-2)として示したアクリル酸-1-メチルシクロペンチルエステル18.40 g (3.0 mmol%)と、以下に示す化合物(S-3) 55.09 g (4.0 mmol%)とを2-ブタノン73.48 gに溶解し、更にジメチルアゾビスイソブチレート7.32 gを加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、容積500 mLの三口フラスコに、以下に示す化合物(S-1) 26.52 g (3.0 mmol%)及び2-ブタノン26.52 gを入れ、30分間窒素パージした。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら80℃に保持し、滴下漏斗から単量体溶液を2時間かけて滴下し、更に3時間反応させた。重合終了後、水冷により重合溶液を30℃以下に冷却した。次いで、重合溶液を容積1,000 mLの分液漏斗に入れ、酢酸エチル200 g、メタノール150 g、水200 gを更に分液漏斗に入れ、5分間攪拌し、1時間静置した。その後、250 gの下層を取り出した。下層の重合溶液をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液へエバポレーターを用いて置換し、濃度39%の重合溶液200 gを得た。収率は82%であった。

得られた樹脂は、Mwが7,200であり、化合物(S-1)、化合物(S-2)及び化合物(S-3)からなる繰り返し単位の含有率が28.1/31.2

／39.7 (mol%) の共重合体であった。得られた樹脂を樹脂 (A-1) とする。



5 (合成例2)

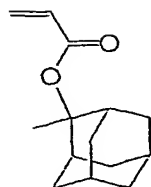
アクリル酸-2-メチルアダマンタン-2-イルエステル (S-5) 28.3 g (30mol%) と、上記化合物 (S-3) 59.48 g (40mol%) とを2-ブタノン 87.87 g に溶解し、更にジメチルアゾビスイソブチレート 7.91 g を加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、容積 500 mL の三口フラスコに、以下に示すビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン (S-4) 112.13 g (30mol%) 及び2-ブタノン 12.13 g を入れ、30分間窒素パージした。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら 80℃ に保持し、滴下漏斗から単量体溶液を2時間かけて滴下し、更に3時間反応させた。重合終了後、水冷により重合溶液を 30℃ 以下に冷却した。

10 次いで、2-ブタノン 200 g を加えて希釈した後、メタノール 2,000 g の中へ投入し、白色粉末を析出させた。これを炉別した後、得られた白色粉末をメタノール 400 g によりスラリー上で洗浄を2回繰り返した。次いで、炉別し、50℃ にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂 75 g を得た。収率は75%であった。

20 得られた樹脂は、Mwが6,900であり、化合物 (S-4)、化合物 (S-5) 及び化合物 (S-3) からなる繰り返し単位の含有率が29.2/30.4/40.4 (mol%) の共重合体であった。得られた樹脂を樹脂 (A-2) とする。



(S-4)

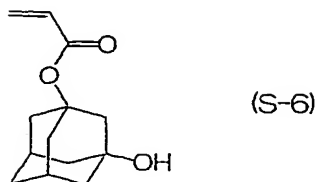


(S-5)

(合成例 3)

上記化合物 (S-2) 12.54 g (20 mol %) と、上記化合物 (S-3) 42.25 g (30 mol %) と、アクリル酸-3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル (S-6) 18.08 g (20 mol %) とを2-ブタノン 72.88 g に溶解し、更にジメチルアゾビスイソブチレート 7.49 g を加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、容積 500 mL の三つ口フラスコに、上記化合物 (S-1) 27.12 g (30 mol %) 及び 27.12 g の2-ブタノンを入れ、30分間窒素パージする。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら 80℃ に保持し、滴下漏斗から単量体溶液を2時間かけて滴下し、更に3時間加熱した。重合終了後、水冷により重合溶液を 30℃ 以下に冷却した。次いで、重合溶液を容積 1,000 mL の分液漏斗に入れ、酢酸エチル 200 g、メタノール 15.0 g、水 200 g を更に分液漏斗に入れ、5分間攪拌し、1時間静置した。その後、250 g の下層を取り出した。下層の重合溶液をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液へエパレーターを用いて置換し、濃度 40 % の重合溶液 200 g を得た。収率は 80 % であった。

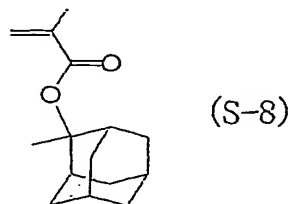
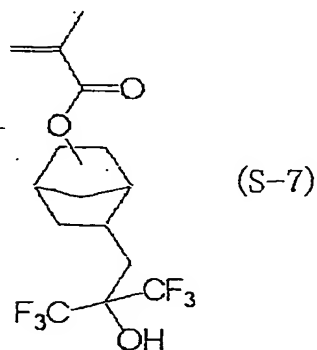
得られた樹脂は、Mw が 64,000 であり、化合物 (S-1)、化合物 (S-2)、化合物 (S-3) 及び化合物 (S-6) からなる繰り返し単位の含有率が 27.8 / 22.1 / 30.0 / 20.1 (mol %) の共重合体であった。得られた樹脂を樹脂 (A-3) とする。



(合成例 4)

以下に示す化合物 (S-7) 65.27 g (55 mol %) と、メタクリル酸
 5 -2-メチルアダマンタン-2-イルエステル (S-8) 34.73 g (45 mol %)
 とをブタノン200 gに溶解し、更にジメチルアゾビスイソブチレート
 3.03 gを加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。そ
 の後、2-ブタノン100 gを入れた容積1,000 mLの三口フラスコの内部
 10 を30分間窒素パージした。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら80℃
 に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を毎分2 mLの速度で滴下した。滴下を開始
 してから5時間反応させた。重合終了後、水冷により重合溶液を30℃以下に冷
 却した。次いで、メタノール2,000 gの中へ投入し、白色粉末を析出させた。
 これを炉別した後、得られた白色粉末をメタノール400 gによりスラリー上で
 洗浄を2回繰り返した。次いで、炉別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末
 15 の樹脂71 gを得た。収率は71%であった。

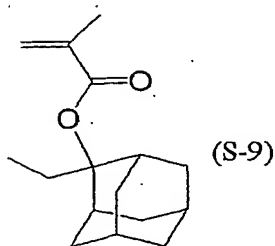
得られた樹脂は、Mwが11,200であり、化合物 (S-7) 及び化合物
 (S-8) からなる繰り返し単位の含有率が57.8/42.2 (mol %) の
 共重合体であった。得られた樹脂を樹脂 (A-4) とする。



(合成例 5)

上記化合物 (S-7) 63.94 g (55mol%) と、メタクリル酸-2-エチルアダマンタン-2-イルエステル (S-9) 36.06 g (45mol%) とを 2-ブタノン 200 g に溶解し、更にジメチルアゾビスイソブチレート 2.97 g を加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、2-ブタノン 100 g を入れた容積 1,000 mL の三つ口フラスコを 30 分窒素パージした。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら 80℃ に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を毎分 2 mL の速度で滴下した。滴下を開始してから 5 時間反応させた。重合終了後、水冷により重合溶液を 30℃ 以下に冷却した。次いで、メタノール 2,000 g の中へ投入し、白色粉末を析出させた。これを炉別した後、得られた白色粉末をメタノール 400 g によりスラリー上で洗浄を 2 回繰り返した。次いで、炉別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂 65 g を得た。収率は 65% であった。

得られた樹脂は、Mw が 10,900 であり、上記化合物 (S-7) 及び化合物 (S-9) からなる繰り返し単位の含有率が 59.9/40.1 (mol%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-5) とする。

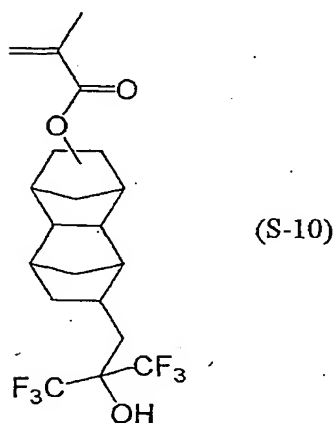


(合成例 6)

以下に示す化合物 (S-10) 67.72 g (55mol%) と、上記化合物 (S-8) 32.28 g (45mol%) とを 2-ブタノン 200 g に溶解し、更にジメチルアゾビスイソブチレート 2.66 g を加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、2-ブタノン 100 g 入れた容積 1,000 mL の三つ口フラスコの内部を 30 分間窒素パージした。窒素パージの後、

反応溶液を攪拌しながら80℃に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を毎分2ml
 の速度で滴下した。滴下を開始してから5時間反応させた。重合終了後、水冷に
 より30℃以下に冷却した。次いで、メタノール2,000gの中へ投入し、白
 色粉末を析出させた。これを炉別した後、白色粉末をメタノール400gにより
 スラリー上で洗浄を2回繰り返した。次いで、炉別し、50℃にて17時間乾燥
 し、白色粉末の樹脂68gを得た。収率は68%であった。

得られた樹脂は、Mwが11,900であり、化合物(S-10)及び化合物
 (S-8)からなる繰り返し単位の含有率が59.9/40.1(mol%)の
 共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-6)とする。

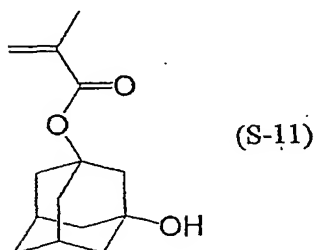


(合成例7)

上記化合物(S-7) 37.69g (25mol%)と、上記化合物(S-8)
 41.42g (50mol%)と、メタクリル酸-3-ヒドロキシアダマン
 タン-1-イルエステル(S-11) 20.89g (25mol%)とを2-ブ
 タノン200gに溶解し、更にジメチルアゾビスイソブチレート3.25gを加
 えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、2-ブタ
 ノン100g入れた1,000mLの三口フラスコを30分窒素パージした。
 窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら80℃に加熱し、滴下漏斗から単量体
 溶液を毎分2mlの速度で滴下した。滴下を開始してから5時間反応させた。重
 合終了後、水冷により30℃以下に冷却した。次いで、メタノール2,000g
 の中へ投入し、白色粉末を析出させた。これを炉別した後、得られた白色粉末を
 メタノール400gによりスラリー上で洗浄を2回繰り返した。次いで、炉別し、

50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂69gを得た。収率は69%であった。

得られた樹脂は、Mwが9,200であり、化合物(S-7)、化合物(S-8)及び化合物(S-11)からなる繰り返し単位の含有率が29.9/45.1/25.0(mol%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-7)とする。



(合成例8)

上記化合物(S-10)36.78g(25mol%)と、上記化合物(S-9)42.84g(50mol%)と、上記化合物(S-11)20.38g(25mol%)とを2-ブタノン200gに溶解し、更にジメチルアゾビスイソブチレート3.18gを加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、2-ブタノン100gを入れた容積1000mLの三つ口フラスコを30分窒素パージした。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら80℃に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を毎分2mLの速度で滴下した。滴下を開始してから5時間反応させた。重合終了後、水冷により重合溶液を30℃以下に冷却した。次いで、メタノール2,000gの中へ投入し、白色粉末を析出させた。これを炉別した後、得られた白色粉末をメタノール400gにてスラリー上で洗浄を2回繰り返した。次いで、炉別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂66gを得た。収率は66%であった。

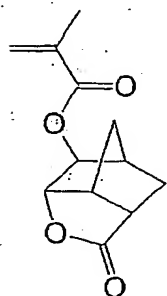
得られた樹脂は、Mwが9,400であり、化合物(S-10)、上記化合物(S-9)及び上記化合物(S-11)からなる繰り返し単位の含有率が30.2/44.2/25.4(mol%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-8)とする。

(合成例 9)

上記化合物 (S-7) 23.06 g (16 mol %) と、上記化合物 (S-8) 44.05 g (47 mol %) と、以下に示す化合物 (S-12) 32.89 g (37 mol %) とを 2-ブタノン 150 g に溶解し、更にジメチルアゾビスイソブチレート 3.68 g を加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、2-ブタノン 100 g 入れた 500 mL の三つ口フラスコを 30 分窒素パージした。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら 80℃ に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を毎分 1.4 mL の速度で滴下した。滴下を開始してから 5 時間反応させた。重合終了後、水冷により 30℃ 以下に冷却した。

次いで、n-ヘプタン 2,000 g の中へ投入し、白色粉末を析出させた。これを炉別した後、得られた白色粉末を n-ヘプタン 400 g によりスラリー上で洗浄を 2 回繰り返した。次いで、炉別し、60℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂 85.5 g を得た。収率は 85.5 % であった。

得られた樹脂は、Mw が 12,000 であり、化合物 (S-7)、化合物 (S-8) 及び化合物 (S-12) からなる繰り返し単位の含有率が 15.2 / 44.7 / 50.1 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-9) とする。



(S-12)

(合成例 10)

上記化合物 (S-7) 22.70 g (16 mol %) と、上記化合物 (S-9) 36.18 g (37 mol %) と、上記化合物 (S-12) 41.12 g (47 mol %) とを 2-ブタノン 150 g に溶解し、更にジメチルアゾビスイソブチレート 3.62 g を加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、2-ブタノン 100 g 入れた 500 mL の三つ口フラスコを

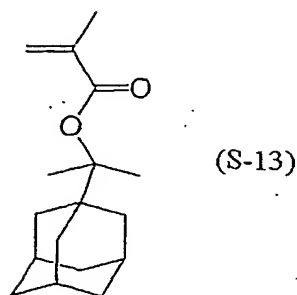
30分窒素パージした。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら80℃に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を毎分1.4mlの速度で滴下した。滴下を開始してから5時間反応させた。重合終了後、水冷により30℃以下に冷却した。次いで、n-ヘプタン2,000gの中へ投入し、白色粉末を析出させた。これを炉別した後、得られた白色粉末をn-ヘプタン400gによりスラリー上で洗浄を2回繰り返した。次いで、炉別し、60℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂89.9gを得た。収率は89.9%であった。

得られた樹脂は、Mwが11,500であり、化合物(S-7)、化合物(S-9)及び化合物(S-12)からなる繰り返し単位の含有率が15.2/33.1/51.7(mol%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-10)とする。

(合成例11)

上記化合物(S-7)22.24g(16mol%)と、メタクリル酸-1-アダマンタン-1-イル-1-メチルエチルエステル(S-13)37.46g(37mol%)と、上記化合物(S-12)40.30g(47mol%)とを2-ブタノン150gに溶解し、更にジメチルアゾビスイソブチレート3.54gを加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、2-ブタノン100g入れた500mLの三口フラスコを30分窒素パージした。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら80℃に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を毎分1.4mlの速度で滴下した。滴下を開始してから5時間反応させた。重合終了後、水冷により30℃以下に冷却した。次いで、n-ヘプタン2,000gの中へ投入し、白色粉末を析出させた。これを炉別した後、得られた白色粉末をn-ヘプタン400gによりスラリー上で洗浄を2回繰り返した。次いで、炉別し、60℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂97.1gを得た。収率は97.1%であった。

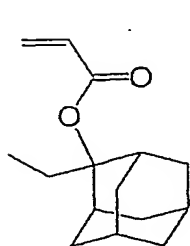
得られた樹脂は、Mwが18,000であり、化合物(S-7)、化合物(S-13)、化合物(S-12)からなる繰り返し単位の含有率が15.1/35.3/49.6(mol%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-11)とする。



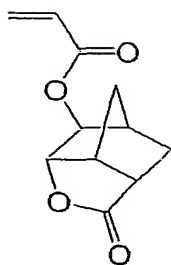
(合成例 1.2)

上記化合物 (S-3) 23.09 g (16 mol %) と、アクリル酸-2-エ
 5 チルアダマンタン-2-イルエステル (S-14) 36.13 g (37 mol
 1 %) と、以下に示す化合物 (S-15) 40.78 g (47 mol %) とを2
 -ブタノン150 gに溶解し、更にジメチルアゾビスイソブチレート3.84 g
 を加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、2-
 10 ブタノン100 g入れた500 mLの三口フラスコを30分窒素パージした。
 窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら80℃に加熱し、滴下漏斗から単量体
 溶液を毎分1.4 mLの速度で滴下した。滴下を開始してから5時間反応させた。
 重合終了後、水冷により30℃以下に冷却した。次いで、n-ヘプタン2.00
 0 gの中へ投入し、白色粉末を析出させた。これを炉別した後、得られた白色粉
 末をn-ヘプタン400 gによりスラリー上で洗浄を2回繰り返した。次いで、
 15 炉別し、60℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂90.5 gを得た。収率は
 90.5 %であった。

得られた樹脂は、Mwが10,600であり、化合物 (S-3)、化合物 (S-
 14)、化合物 (S-15) からなる繰り返し単位の含有率が15.0 / 34.2 / 50.8 (mol %)
 20 共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-12) とする。



(S-14)

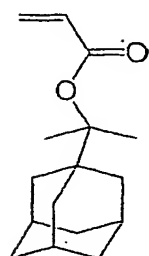


(S-15)

(合成例 13)

上記化合物 (S-3) 22.60 g (16 mol %) と、アクリル酸-1-アダマンタン-1-イル-1-メチルエチルエステル (S-16) 37.48 g (37 mol %) と、上記化合物 (S-15) 39.92 g (47 mol %) とを2-ブタノン150 gに溶解し、更にジメチルアゾビスイソブチレート3.75 gを加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、2-ブタノン100 g入れた500 mLの三口フラスコを30分窒素パージした。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら80℃に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を毎分1.4 mLの速度で滴下した。滴下を開始してから5時間反応させた。重合終了後、水冷により30℃以下に冷却した。次いで、n-ヘプタン2,000 gの中へ投入し、白色粉末を析出させた。これを炉別した後、得られた白色粉末をn-ヘプタン400 gによりスラリー上で洗浄を2回繰り返した。次いで、炉別し、60℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂95.5 gを得た。収率は95.5%であった。

得られた樹脂は、Mwが16,600であり、化合物 (S-3)、化合物 (S-16) 及び化合物 (S-15) からなる繰り返し単位の含有率が14.8/35.1/50.1 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-13) とする。



(S-16)

(合成例 14)

上記化合物 (S-10) 23.97 g (25 mol%) と、上記化合物 (S-8) 50.55 g (50 mol%) と、上記化合物 (S-11) 25.49 g (25 mol%) とを 2-ブタノン 200 g に溶解し、更にジメチルアゾビスイソブチレート 3.97 g を加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、2-ブタノン 100 g を入れた容積 1,000 mL の三口フラスコを 30 分間窒素パージした。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 80℃ に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を毎分 2 mL の速度で滴下した。滴下を開始してからを 5 時間反応させた。重合終了後、水冷により重合溶液を 30℃ 以下に冷却した。次いで、メタノール 2,000 g の中へ投入し、白色粉末を析出させた。これを炉別した後、得られた白色粉末をメタノール 400 g によりスラリー上で洗浄を 2 回繰り返した。次いで、炉別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂 74 g を得た。収率は 74% であった。

得られた樹脂は、Mw が 9,800 であり、化合物 (S-10)、化合物 (S-8) 及び化合物 (S-11) からなる繰り返し単位の含有率が 29.2/45.2/25.6 (mol%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-14) とする。

(合成例 15)

上記化合物 (S-12) 23.97 g (25 mol%) と、上記化合物 (S-8) 50.55 g (50 mol%) と、上記化合物 (S-11) 25.49 g (25 mol%) とを 2-ブタノン 200 g に溶解し、更にジメチルアゾビスイソブチレート 3.97 g を加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、2-ブタノン 100 g を入れた容積 1,000 mL の三口フラスコを 30 分間窒素パージした。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら 80℃ に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を毎分 2 mL の速度で滴下した。滴下を開始してからを 5 時間反応させた。重合終了後、水冷により重合溶液を 30℃ 以下に冷却した。次いで、メタノール 2,000 g の中へ投入し、白色粉末を析出させた。これを炉別した後、得られた白色粉末をメタノール 400 g によりスラリー上で洗浄を 2 回繰り返した。次いで、濾別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、

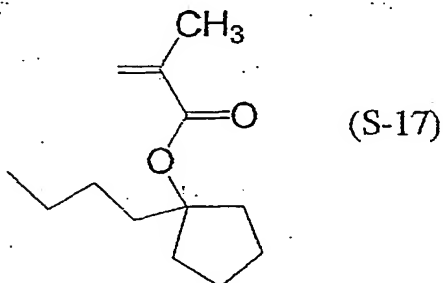
白色粉末の樹脂 74 g を得た。収率は 74 % であった。

得られた樹脂は、Mw が 9,800 であり、化合物 (S-12)、化合物 (S-8)、化合物 (S-11) からなる繰り返し単位の含有率が 29.2/45.2/25.6 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (a-1) とする。

(合成例 16)

上記化合物 (S-7) 24.15 g (1.6 mol %) と上記化合物 (S-12) 34.45 g (3.7 mol %) と以下に示す化合物 (S-17) 41.41 g (4.7 mol %) とを 2-ブタノン 200 g に溶解し、更にジメチルアゾビスイソブチレート 3.86 g を加えて溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、500 ml の三口フラスコに 2-ブタノン 100 g 入れ 30 分間窒素パージし、攪拌しながら 80 °C に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を 2 時間かけて滴下した。滴下を開始してから 6 時間反応させた。重合終了後、30 °C 以下に冷却した。次いで、n-ヘキサン 2000 g の中へ投入し、白色固体を析出させた。これを濾別した後、得られた白色固体を n-ヘキサン 400 g にて洗浄を 2 回実施した。それを濾別し、60 °C にて 17 時間乾燥、白色粉末の樹脂 79 g を得た。収率は 79 % であった。

得られた樹脂は、Mw が 12600 であり、化合物 (S-7)、化合物 (S-12)、化合物 (S-17) からなる繰り返し単位の含有率は 15.6/39.2/45.2 (mol %) であった。この樹脂を樹脂 (A-15) とする。

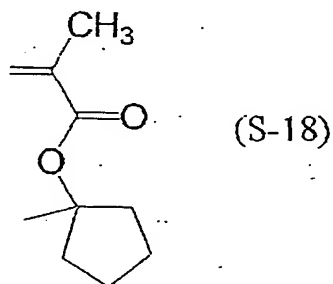


(合成例 17)

上記化合物 (S-7) 26.33 g (1.6 mol %) と上記化合物 (S-1

2) 37.56 g (37mol%) と以下に示す化合物 (S-18) 36.11 g (47mol%) とを2-ブタノン200 gに溶解し、更にジメチルアゾビスイソブチレート4.20 gを加えて溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、500mlの三口フラスコに2-ブタノン100 g入れ30分間窒素パージし、攪拌しながら80℃に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を2時間かけて滴下した。滴下を開始してから6時間反応させた。重合終了後、30℃以下に冷却した。次いで、n-ヘキサン2000 gの中へ投入し、白色固体を析出させた。これを濾別した後、得られた白色固体をn-ヘキサン400 gにて洗浄を2回実施した。それを濾別し、60℃にて17時間乾燥、白色粉末の樹脂71 gを得た。収率は71%であった。

得られた樹脂は、Mwが12100であり、化合物 (S-7)、化合物 (S-12)、化合物 (S-18) からなる繰り返し単位の含有率は15.1/39.1/45.8 (mol%) であった。この樹脂を樹脂 (A-16) とする。

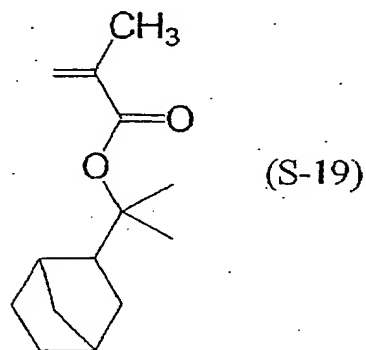


(合成例18)

上記化合物 (S-7) 23.59 g (16mol%) と上記化合物 (S-12) 33.65 g (37mol%) と以下に示す化合物 (S-19) 42.76 g (47mol%) とを2-ブタノン200 gに溶解し、更にジメチルアゾビスイソブチレート3.77 gを加えて溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、500mlの三口フラスコに2-ブタノン100 g入れ30分間窒素パージし、攪拌しながら80℃に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を2時間かけて滴下した。滴下を開始してから6時間反応させた。重合終了後、30℃以下に冷却した。次いで、n-ヘキサン2000 gの中へ投入し、白色固体を析出させた。これを濾別した後、得られた白色固体をn-ヘキサン400 gにて洗浄

を2回実施した。それを濾別し、60℃にて17時間乾燥、白色粉末の樹脂73gを得た。収率は73%であった。

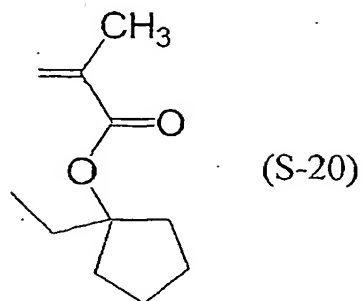
得られた樹脂は、Mwが11800であり、化合物(S-7)、化合物(S-12)、化合物(S-19)からなる繰り返し単位の含有率は14.9/40.3/44.8(mol%)であった。この樹脂を樹脂(A-17)とする。



(合成例19)

上記化合物(S-7) 82.18g (70mol%)と以下に示す化合物(S-20) 17.82g (30mol%)とを2-ブタノン200gに溶解し、更にアゾビスイソブチロニトリル3.21gを加えて溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、500mlの三口フラスコに2-ブタノン100g入れ30分間窒素パージし、攪拌しながら80℃に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を2時間かけて滴下した。滴下を開始してから6時間反応させた。重合終了後、30℃以下に冷却した。次いで、n-ヘキサン4000gの中へ投入し、白色固体を析出させた。これを濾別した後、得られた白色固体をn-ヘキサン400gにて洗浄を2回実施した。それを濾別し、60℃にて17時間乾燥、白色粉末の樹脂72gを得た。収率は72%であった。

得られた樹脂は、Mwが11500であり、化合物(S-7)、化合物(S-20)からなる繰り返し単位の含有率は69.5/30.5(mol%)であった。この樹脂を樹脂(A-18)とする。



(合成例 20)

上記化合物 (S-7) 73.41 g (6.0 mol %) と上記化合物 (S-20) 18.57 g (3.0 mol %) と上記化合物 (S-11) 8.02 g (1.0 mol %) とを 2-ブタノン 200 g に溶解し、更にアゾビスイソブチロニトリル 3.35 g を加えて溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、500 ml の三口フラスコに 2-ブタノン 100 g 入れ 30 分間窒素パージし、攪拌しながら 80℃ に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を 2 時間かけて滴下した。滴下を開始してから 6 時間反応させた。重合終了後、30℃ 以下に冷却した。次いで、n-ヘキサン 4000 g の中へ投入し、白色固体を析出させた。これを濾別した後、得られた白色固体を n-ヘキサン 400 g にて洗浄を 2 回実施した。それを濾別し、60℃ にて 17 時間乾燥、白色粉末の樹脂 77 g を得た。収率は 77% であった。

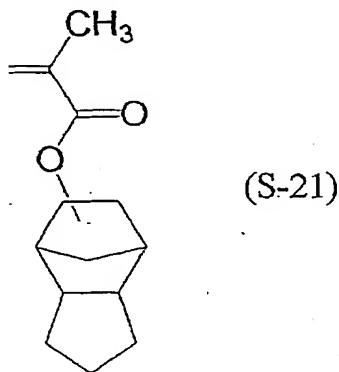
得られた樹脂は、Mw が 10900 であり、化合物 (S-7)、化合物 (S-20)、化合物 (S-11) からなる繰り返し単位の含有率は 60.2/29.5/10.3 (mol %) であった。この樹脂を樹脂 (A-19) とする。

(合成例 21)

上記化合物 (S-7) 73.81 g (6.0 mol %) と上記化合物 (S-20) 18.67 g (3.0 mol %) と以下に示す化合物 (S-21) 7.52 g (1.0 mol %) とを 2-ブタノン 200 g に溶解し、更にアゾビスイソブチロニトリル 3.36 g を加えて溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、500 ml の三口フラスコに 2-ブタノン 100 g 入れ 30 分間窒素パージし、攪拌しながら 80℃ に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を 2 時間かけて

滴下した。滴下を開始してから6時間反応させた。重合終了後、30℃以下に冷却した。次いで、n-ヘキサン4000gの中へ投入し、白色固体を析出させた。これを濾別した後、得られた白色固体をn-ヘキサン400gにて洗浄を2回実施した。それを濾別し、60℃にて17時間乾燥、白色粉末の樹脂64gを得た。収率は64%であった。

得られた樹脂は、Mwが11300であり、化合物(S-7)、化合物(S-20)、化合物(S-21)からなる繰り返し単位の含有率は61.3/30.9/7.8(mol%)であった。この樹脂を樹脂(A-20)とする。

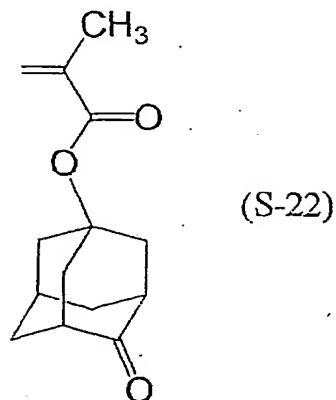


(合成例22)

上記化合物(S-7) 73.43g (60mol%) と上記化合物(S-20) 18.57g (30mol%) と以下に示す化合物(S-22) 7.99g (10mol%) とを2-ブタノン200gに溶解し、更にアゾビスイソブチロニトリル3.35gを加えて溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、500mlの三口フラスコに2-ブタノン100g入れ30分間窒素パージし、攪拌しながら80℃に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を2時間かけて滴下した。滴下を開始してから6時間反応させた。重合終了後、30℃以下に冷却した。次いで、n-ヘキサン4000gの中へ投入し、白色固体を析出させた。これを濾別した後、得られた白色固体をn-ヘキサン400gにて洗浄を2回実施した。それを濾別し、60℃にて17時間乾燥、白色粉末の樹脂67gを得た。収率は67%であった。

得られた樹脂は、Mwが11300であり、化合物(S-7)、化合物(S-

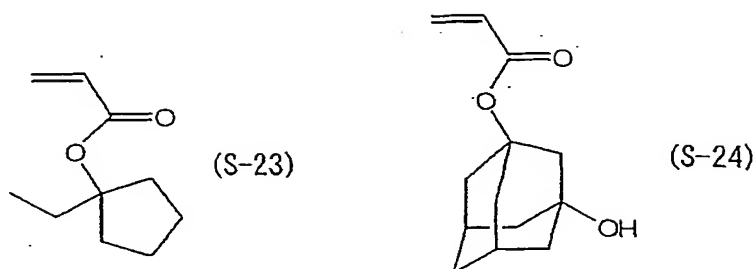
20)、化合物(S-22)からなる繰り返し単位の含有率は61.1/30.6/8.3(mol%)であった。この樹脂を樹脂(A-21)とする。



(合成例23)

上記化合物(S-7) 74.33g (60mol%)と、以下に示す化合物(S-23) 17.94g (30mol%)と、以下に示す化合物(S-24) 7.73g (10mol%)とを2-ブタノン200gに溶解し、更にアゾビスイソブチロにトリル1.15g、n-ドデシルメルカプタン1.41gを加えて溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、500mlの三口フラスコに2-ブタノン100g入れ30分間窒素パージし、攪拌しながら80℃に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を2時間かけて滴下した。滴下を開始してから6時間反応させた。重合終了後、30℃以下に冷却した。次いで、本重合溶液を200gまで濃縮し、その濃縮液を1Lの分液漏斗へ移し、200gのメタノールと1000gのn-ヘキサンを入れ混合した。30分静置後、下層を抜き出したところ、226gであった。この溶液に24gの2-ブタノンの及び150gのメタノールを加えて、分液漏斗へ移し、1000gのn-ヘキサンで分液洗浄した。30分静置後、下層を抜き出しプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液にエバポレータを用いて変換した。収率は75%であった。

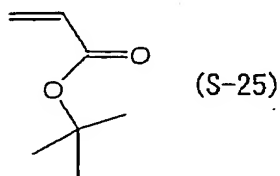
得られた樹脂は、Mwが10900であり、化合物(S-7)、化合物(S-23)、化合物(S-24)からなる繰り返し単位の含有率は60.1/30.2/9.7(mol%)であった。この樹脂を樹脂(A-22)とする。



(合成例 24)

上記化合物 (S-7) 77.54 g (60 mol %) と、以下に示す (S-25) 14.38 g (30 mol %) と、上記化合物 (S-24) 8.09 g (10 mol %) とを 2-ブタノン 200 g に溶解し、更にアゾビスイソブチロトリル 1.19 g、n-ドデシルメルカプタン 1.48 g を加えて溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、500 ml の三口フラスコに 2-ブタノン 100 g 入れ 30 分間窒素パージし、攪拌しながら 80℃ に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を 2 時間かけて滴下した。滴下を開始してから 6 時間反応させた。重合終了後、30℃ 以下に冷却した。次いで、本重合溶液を 200 g まで濃縮し、その濃縮液を 1 L の分液漏斗へ移し、200 g のメタノールと 1000 g の n-ヘキサンを入れ混合した。30 分静置後、下層を抜き出したところ、243 g であった。この溶液に 7 g の 2-ブタノンの及び 150 g のメタノールを加えて、分液漏斗へ移し、1000 g の n-ヘキサンで分液洗浄した。30 分静置後、下層を抜き出しプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液にエバポレータを用いて変換した。収率は 75% であった。

得られた樹脂は、Mw が 10130 であり、化合物 (S-7)、化合物 (S-25)、化合物 (S-24) からなる繰り返し単位の含有率は 59.6/30.8/9.6 (mol %) であった。この樹脂を樹脂 (A-23) とする。

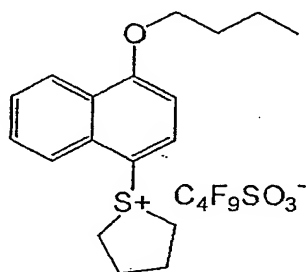


3. 実施例 1～2 2 及び比較例 1～2

上記で得られた樹脂 A-1～2 3 及び樹脂 a-1、以下に示す酸発生剤〔B〕、
酸拡散制御剤〔C〕、添加剤〔D〕及び溶剤〔E〕を用いて表 1 ないし表 5 に示
す配合割合で均一溶液とした後、孔径 0.2 μm のメンブランフィルターでろ過
し、感放射線性樹脂組成物を製造した。そして、上記方法により各種評価を行っ
た。その結果を表 1 ないし表 5 に併記した。

・酸発生剤〔B〕

B-1 ; 1-(4-n-ブトキシナフチル) テトラヒドロチオフェニウム ノナ
フルオロ-n-ブタンスルホネート



B-2 : トリフェニルスルフォニウム ノナフルオロブタンスルホネート

B-3 : 1-(4-n-ブトキシナフチル) テトラヒドロチオフェニウム パー
フルオロオクタンスルホネート

B-4 : 1-(4-n-ブトキシナフチル) テトラヒドロチオフェニウム 2-
ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエ
タンスルホネート

B-5 : ビス(4-t-ブチルフェニル) ヨードニウム ノナフルオロブタン
スルホネート

B-6 : N-ノナフルオロブタンスルホニルオキシビシクロ[2.2.1]ヘ
プト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド

・酸拡散制御剤〔C〕

C-1 ; 2-フェニルベンズイミダゾール

C-2 : N-t-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール

C-3 : N-tert-ブトキシカルボニル-4-ヒドロキシピペリジン

・添加剤〔D〕

D-1 : 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (アダマンタンカルボニルオキシ) ヘキサン

5 ・溶剤〔E〕

E-1 ; プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

E-2 : γ -ブチロラクトン

10

15

20

表1

	実 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
樹脂 [A]	A-1 100	A-2 100	A-3 100	A-4 100	A-5 100	A-6 100	A-7 100	A-8 100
酸発生剤 [B]	B-1 5	B-1 5	B-1 5	B-1 5	B-1 5	B-1 5	B-1 5	B-1 5
酸拡散制御剤 [C]	C-1 0.3	C-1 0.3	C-1 0.3	C-1 0.3	C-1 0.3	C-2 0.3	C-1 0.3	C-1 0.3
溶剤 [E]	E-1 600	E-1 600	E-1 600	E-1 600	E-1 600	E-1 600	E-1 600	E-1 600
膜厚 (mm)	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
基板	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25
P B	130°C 90秒	130°C 90秒	130°C 90秒	130°C 90秒	130°C 90秒	130°C 90秒	130°C 90秒	130°C 90秒
P E B	120°C 90秒	130°C 90秒	120°C 90秒	130°C 90秒	110°C 90秒	130°C 90秒	130°C 90秒	110°C 90秒
透過率 (%)	71	72	72	71	70	72	70	71
感度 (J/m ²)	242	248	253	232	236	231	225	226
解像度 (μm)	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
エッチング耐性	0.9	0.8	0.8	0.9	1.0	0.8	1.0	0.9
現像欠陥 (個)	0	0	0	0	0	0	0	0
形状	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

表 3

	実 施 例							
	15	16	17	18	19			
樹脂 [A]	A-9 100	A-15 100	A-16 100	A-17 100	A-18 100			
酸発生剤 [B]	B-1 4	B-1 4	B-1 4	B-1 4	B-1 4			
	B-2 1	B-2 1	B-2 1	B-2 1	B-2 1			
酸拡散制御剤 [C]	C-1 0.334	C-1 0.334	C-1 0.334	C-1 0.334	C-1 0.334			
溶剤 [E]	E-1 850	E-1 850	E-1 850	E-1 850	E-1 850			
膜厚 (μm)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2			
基板	ARC29A	ARC29A	ARC29A	ARC29A	ARC29A			
P B	130°C 90秒	120°C 90秒	130°C 90秒	110°C 90秒	105°C 90秒			
P E B	130°C 90秒	110°C 90秒	130°C 90秒	100°C 90秒	105°C 90秒			
透過率 (%)	72	71	70	70	75			
感度 (J/m^2)	280	265	250	285	290			
解像度 (nm)	90	90	90	90	90			
エッチング耐性	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0			
現像欠陥 (個)	0	0	0	0	0			
形状	良好	良好	良好	良好	良好			

表 4

	実 施 例						比 較 例	
	20		21		22			
樹脂 [A]	A-19	100	A-20	100	A-21	100	a-1	100
酸発生剤 [B]	B-1	4	B-1	4	B-1	4	B-1	4
	B-2	1	B-2	1	B-2	1	B-2	1
酸拡散制御剤 [C]	C-1	0.334	C-1	0.334	C-1	0.334	C-1	0.334
溶剤 [E]	E-1	850	E-1	850	E-1	850	E-1	850
膜厚 (μm)	0.2		0.2		0.2		0.2	
基板	ARC29A		ARC29A		ARC29A		ARC29A	
P B	105℃	90秒	105℃	90秒	105℃	90秒	130℃	90秒
P E B	105℃	90秒	105℃	90秒	105℃	90秒	130℃	90秒
透過率 (%)	73		72		73		70	
感度 (J/m ²)	265		280		265		275	
解像度 (nm)	90		90		90		100	
エッチング耐性	1.0		1.0		1.0		1.0	
現像欠陥 (個)	0		0		0		526	
形状	良好		良好		良好		良好	

表 5

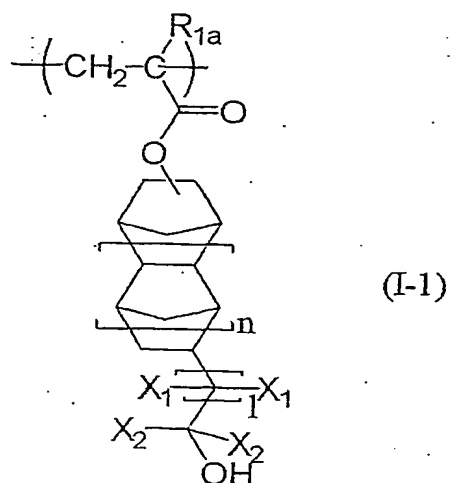
	実 施 例									
	23		24		25		26		27	
樹脂 [A]	A-9	70	A-9	10	A-22	100	A-23	100	A-22	100
	A-17	30	A-16	90	B-1	4	B-1	4	B-5	2.5
酸発生剤 [B]	B-3	5	B-2	1	B-2	1	B-2	1	B-6	2.5
			B-4	2						
酸拡散制御剤 [C]	C-2	0.374	C-2	0.715	C-2	0.334	C-2	0.334	C-3	0.084
添加剤 [D]	-	-	-	-	-	-	-	-	D-1	5
溶剤 [E]	E-1	850	E-1	900	E-1	900	E-1	900	E-1	900
	E-3	30								
膜厚 (μm)	0.2		0.2		0.2		0.2		0.2	
基板	ARC29A		ARC29A		ARC29A		ARC29A		ARC29A	
P B	110°C	90秒	110°C	90秒	105°C	90秒	105°C	90秒	120°C	90秒
P E B	115°C	90秒	120°C	90秒	105°C	90秒	115°C	90秒	105°C	90秒
透過率 (%)	73		71		76		75		77	
感度 (J/m^2)	325		306		314		309		283	
解像度 (nm)	90		90		90		90		90	
エッチング耐性	1.0		1.1		1.1		1.0		1.0	
現像欠陥 (個)	0		0		0		0		0	
形状	良好		良好		良好		良好		良好	

産業上の利用可能性

- 5 本発明の感放射線性樹脂組成物は、解像度が高く、感度、パターン形状、エッチング耐性に優れ、エッチング後のパターンのガタツキが少ない。また、本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に現像液に対する溶解性が良好であり現像欠陥が発生しにくい特徴を有する。更に、本発明の感放射線性樹脂組成物は、基板に対する接着性及び裾形状も良好である。従って、本発明の感放射線性樹脂組成物は、例えば、今後いっそう微細化が求められる集積回路素子の製造に利用することができる。

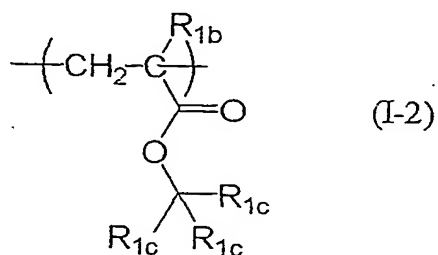
請求の範囲

1. [A] 下記一般式 (I-1) で表される繰り返し単位 (1-1) を含有し、
アルカリ難溶性あるいは不溶性であり、酸の作用によりアルカリ易溶性となる樹
脂と、[B] 感放射線性酸発生剤とを含有することを特徴とする感放射線性樹脂
組成物。



(式中、 R_{1a} は水素原子、メチル基、炭素数1～4のヒドロキシアルキル基、
又は炭素数1～4のパーフルオロアルキル基を示し、 X_1 及び X_2 は互いに独立
に水素原子、フッ素原子、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～4のフッ
素化アルキル基を示し、 l は0～5の整数、 n は0～2の整数を示す。)

2. 上記樹脂が、更に、下記一般式 (I-2) で表される繰り返し単位 (1-2) を含有する請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。



(式中、 R_{1b} は水素原子又はメチル基を示す。また、式中、各々の R_{1c} は互い

に独立に炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、又は炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、且つ、以下の (1) 又は (2) の条件を満たす。

(1) R_{1c} のうちの少なくとも 1 つは炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基である。

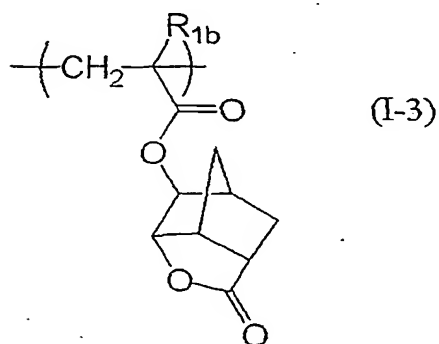
(2) いずれか 2 つの R_{1c} が互いに結合して、それぞれが結合している炭素原子も含めて炭素数 4～20 の 2 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、他の R_{1c} が炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、又は炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基である。

3. 上記一般式 (I-2) 中の $C(R_{1c})_3$ が 1-アルキル-1-シクロアルキル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、(1-アルキル-1-アダマンチル) アルキル基、又は (1-アルキル-1-ノルボルニル) アルキル基である請求項 2 に記載の感放射線性樹脂組成物。

4. 上記樹脂がラクトン環を有さない請求項 1 に記載の感放射線性樹脂組成物。

5. 上記樹脂を構成する全繰返し単位の合計を 100 モル%とした場合に、上記繰返し単位 (1-1) の含有割合が 40～90 モル%である請求項 4 に記載の感放射線性樹脂組成物。

6. 上記樹脂が、更に、下記一般式 (I-3) で表される繰返し単位 (1-3) を含有する請求項 1 に記載の感放射線性樹脂組成物。

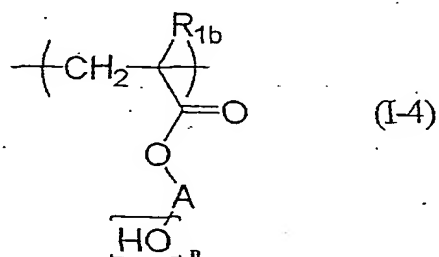


(式中、 R_{1b} は水素原子又はメチル基を示す。)

7. 上記樹脂を構成する全繰返し単位の合計を 100 モル%とした場合に、

上記繰り返し単位 (1-1) の含有割合が 5～25 モル%である請求項 6 に記載の感放射線性樹脂組成物。

8. 上記樹脂が、更に、下記一般式 (I-4) で表される繰り返し単位 (1-4) を含有する請求項 1 に記載の感放射線性樹脂組成物。



(式中、 R_{1b} は水素原子又はメチル基を示し、A は炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基あるいはアルキレン基、又は炭素数 4～20 の 1 価あるいは 2 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示し、n は 0～2 の整数を示す。)

9. 更に、〔C〕酸拡散制御剤を含有する請求項 1 に記載の感放射線性樹脂組成物。

P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
[P C T 1 8 条、P C T 規則43、44]

出願人又は代理人 F P 0 2 4 9 の書類記号 P C - J S	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 0 3 / 1 3 5 6 0	国際出願日 (日.月.年) 2 3 . 1 0 . 2 0 0 3	優先日 (日.月.年) 2 9 . 1 0 . 2 0 0 2
出願人 (氏名又は名称) J S R 株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
☐ 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☒ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38. 2 (b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
 第 _____ 図とする。☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし
☐ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲 1 は、調査の結果、C 欄に示した文献 J P 2001-188347 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.07.10 等に開示されており、新規でないことが明らかになった。

よって、請求の範囲 2, 3 は、公知の (I-1) で表される単位とさらに (I-2) で表される単位を有する樹脂を用いることに関する発明、請求の範囲 4, 5 は、公知の (I-1) で表される単位を有し、ラクトン環を有さない樹脂に関する発明、請求の範囲 6, 7 は、公知の (I-1) で表される単位とさらに (I-3) で表される単位を有する樹脂を用いることに関する発明、請求の範囲 8 は、公知の (I-1) で表される単位とさらに (I-4) で表される単位を有する樹脂を用いることに関する発明である。

それぞれの発明の (I-2), (I-3), (I-4) で表される単位を有すること、ラクトン環を有することは格別な技術的関連を有するとは認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ G03F 7/039		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ G03F 7/039		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-188347 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.07.10, 請求項1, [0022](4-3); [0023](4-6), [0024](4-10), [0025](4-13), [0026](4-17)(4-20), [0062]-[0074], [0110]-[0114] (ファミリーなし)	1-5, 8, 9 6, 7
X Y	EP 1048983 A (JSR Corporation) 2000.1 1.02, [0029](4-3)(4-5)(4-11)(4-13)(4-19)(4-21), [0075]-[0087]& JP 2001-13688 A	1, 4, 5, 9 2, 3, 6-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 17.02.2004	国際調査報告の発送日 02.3.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 伊藤 裕美	2H 9515
電話番号 03-3581-1101 内線 3230		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 2002-169287 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 06. 14, 請求項1, [0060] (F-29), [0061] (F-35), [0131]-[0135] (ファミリーなし)	1, 4, 9 2, 3, 5-8
Y	J P 2002-162745 A (東京応化株式会社) 200 2. 06. 07, 全文 (ファミリーなし)	6, 7
Y	J P 2002-303979 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 10. 18, 全文 (ファミリーなし)	6, 7
Y	J P 2002-182393 A (ジェイエスアール株式会社) 2002. 06. 26, 全文 (ファミリーなし)	6, 7
PX	EP 1319981 A2 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 200 3. 06. 18, [0110] (F-29), (F-35), [0170] & J P 2003-241386 A	1, 4, 5, 9
PX	J P 2003-140349 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 05. 14, [0080] (F-29) (F-35), [0206] (ファミリー なし)	1, 4, 5, 9
PX	J P 2003-345022 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 12. 03, [0106] (F-29) (F-35), [0276] (ファミリー なし)	1, 4, 5, 9
PX	J P 2003-337419 A (JSR株式会社) 2003. 11. 28, 請求項1-6, [0144], [0145], 実施例10 (ファミリーな し)	1-9